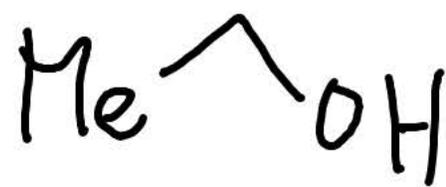
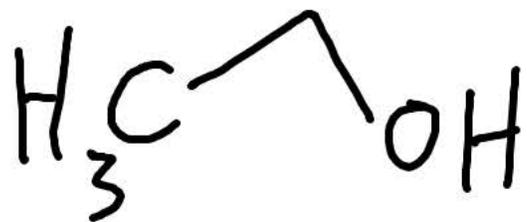
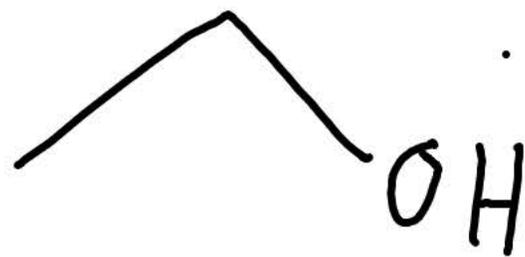
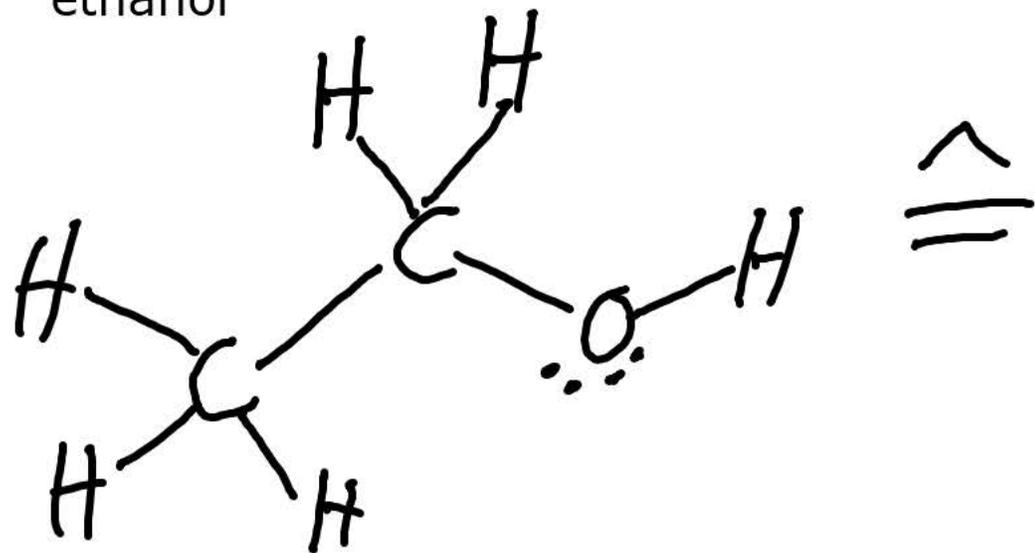
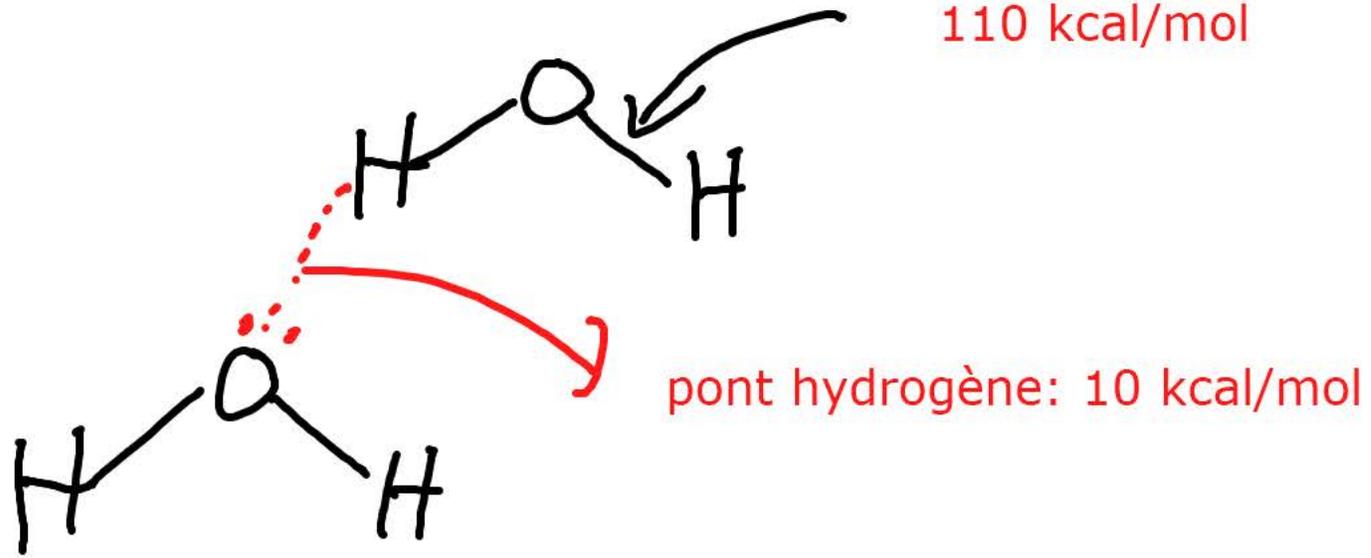


éthanol



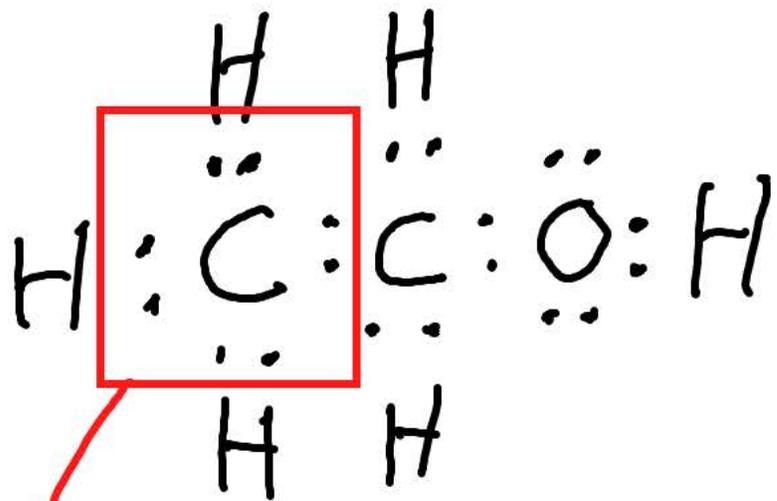
liaison covalente vs pont hydrogène



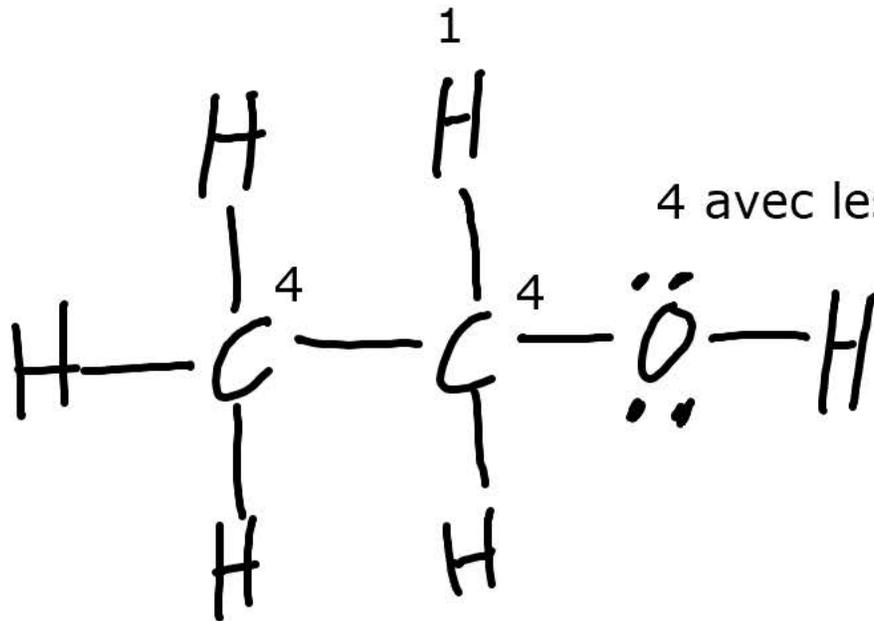
éthanol: De la formule brute à la structure



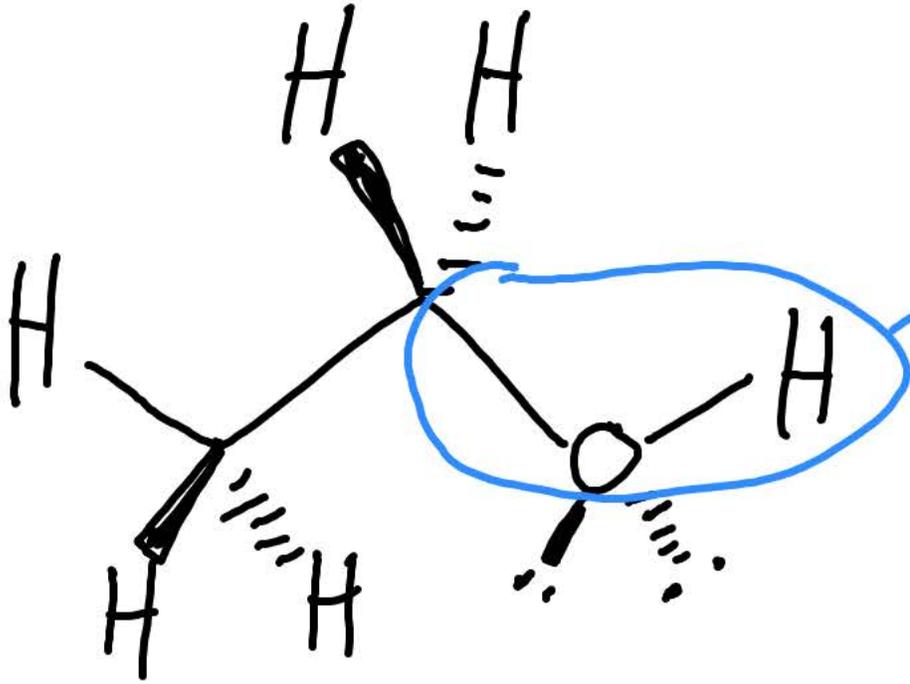
électron libre pour liaisons
covalente: 2 liaisons pour O



8e⁻ ✓



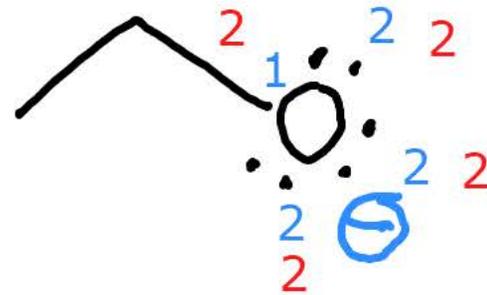
4 avec les paires



géométrie coudée (sans les paires)

2 façons de compter les électrons

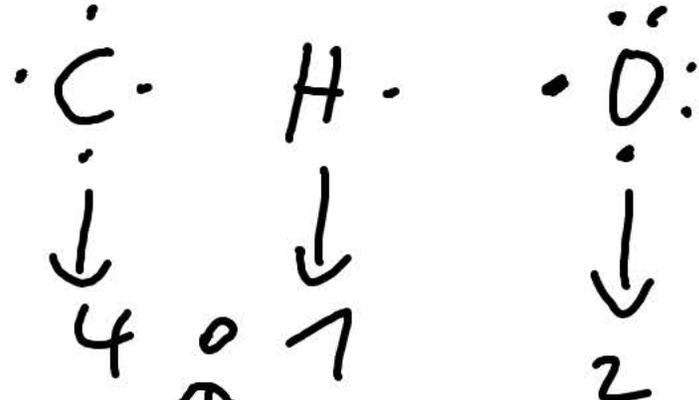
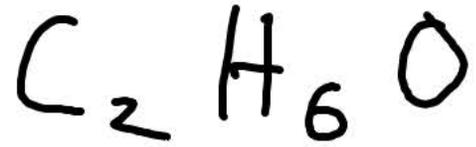
électrons sur atome uniquement: charge formelle



7 électrons un de plus que l'atome neutre: charge négative

en incluant les électrons des liaisons: règle de l'octet
8 électrons, l'octet est respecté

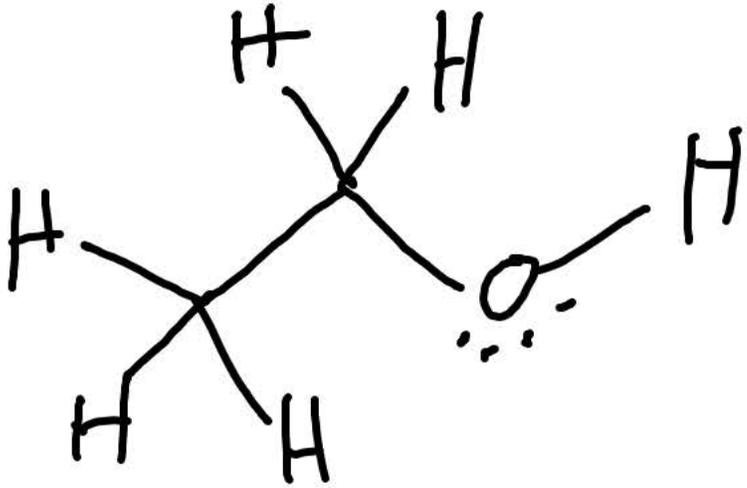
degré d'insaturation de l'éthanol



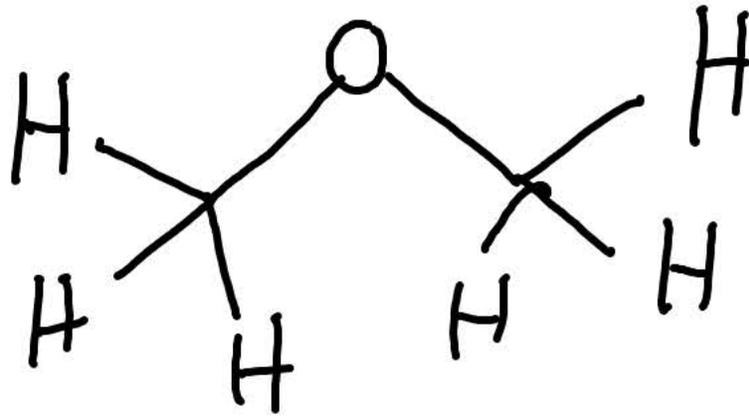
$$I = \left(2 + 2 \cdot \overset{2}{\uparrow} N_4 + 1 \cdot \overset{0}{\uparrow} N_3 \left(+ 0 \cdot \overset{1}{\uparrow} N_2 \right) - 1 \cdot \overset{6}{\downarrow} N_1 \right) / 2 = 2 + 4 - 6 = 0$$

électron de valence libre

Isomère de constitutions de l'éthanol



éthanol,
Teb = 80 °C

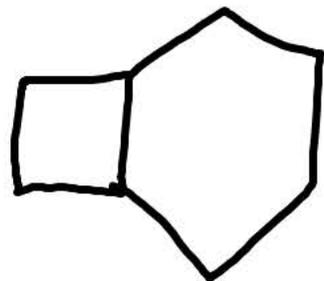


dimethyl ether, Teb = -24 °C

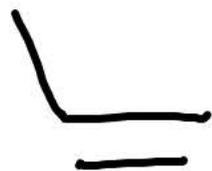
exemples d'insaturations



$$I = 1$$



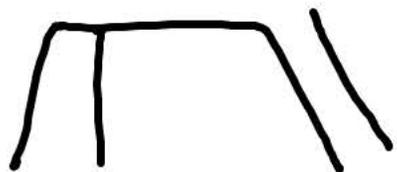
$$I = 2$$



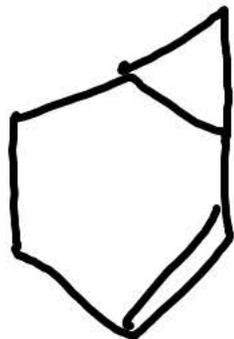
$$I = 1$$



$$I = 2$$

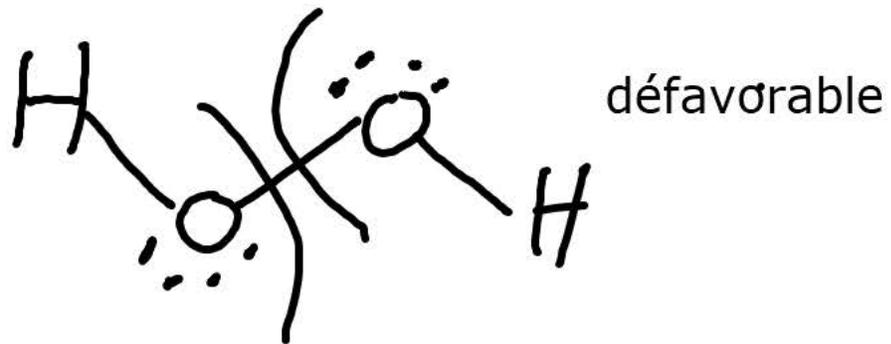


$$I = 2$$

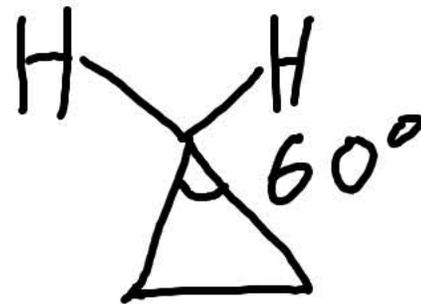


$$I = 3$$

répulsions d'électrons: cas 2



petits cycles (cas 3)



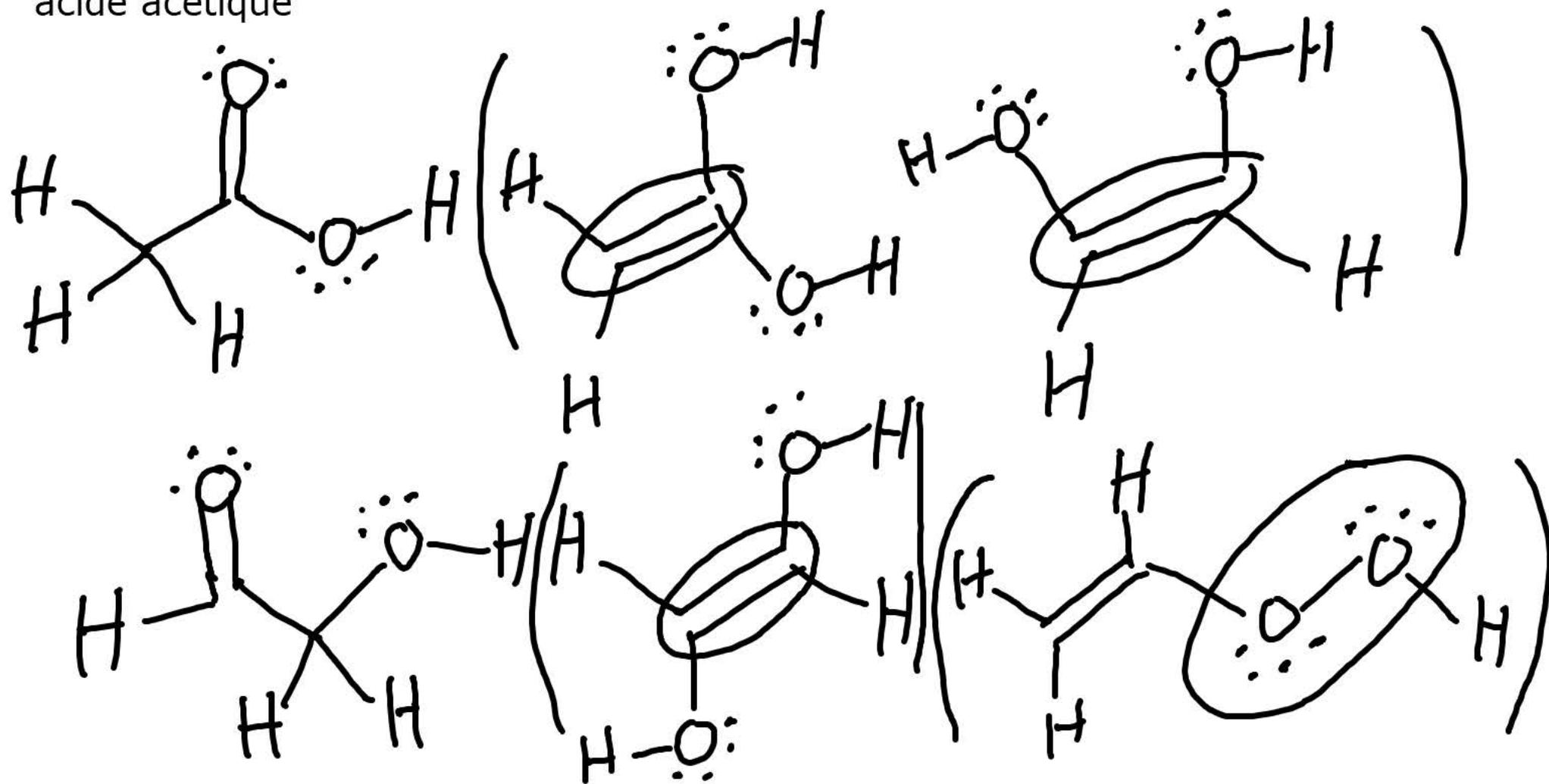
angle défavorable



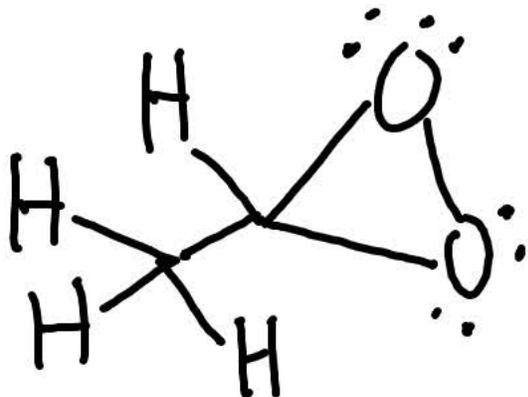
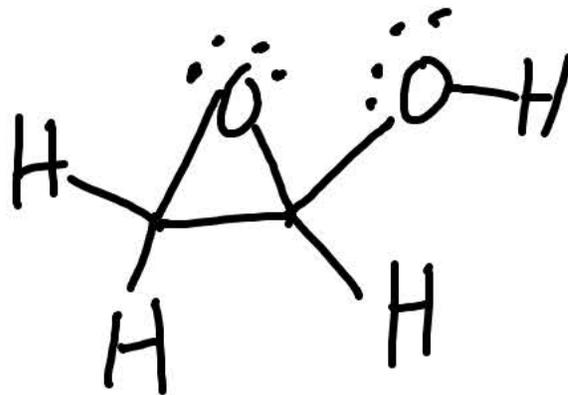
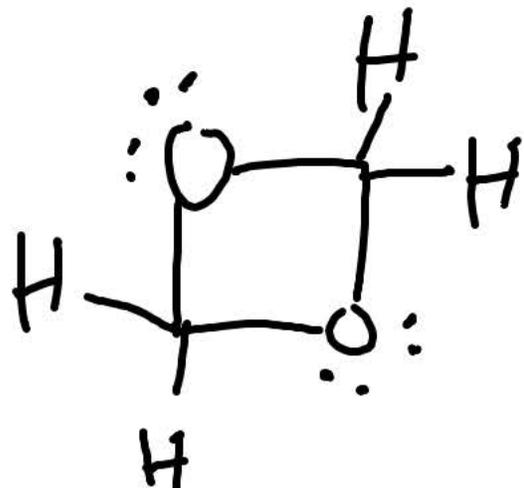
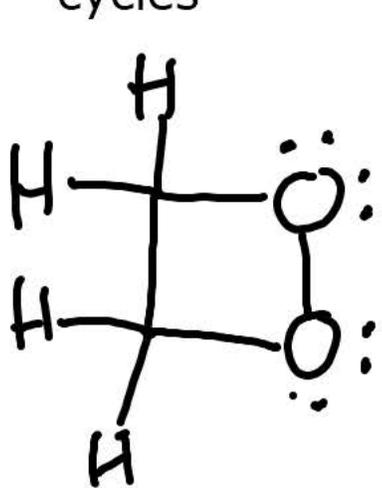
double liaisons (cas 4)



acide acétique

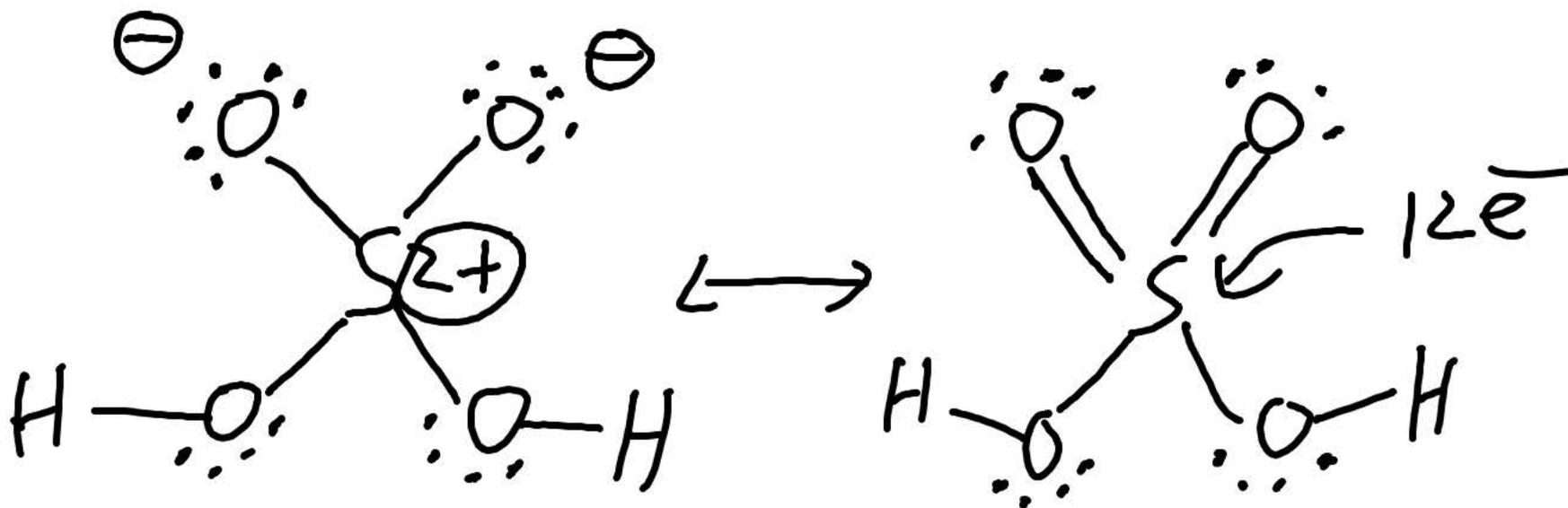


cycles



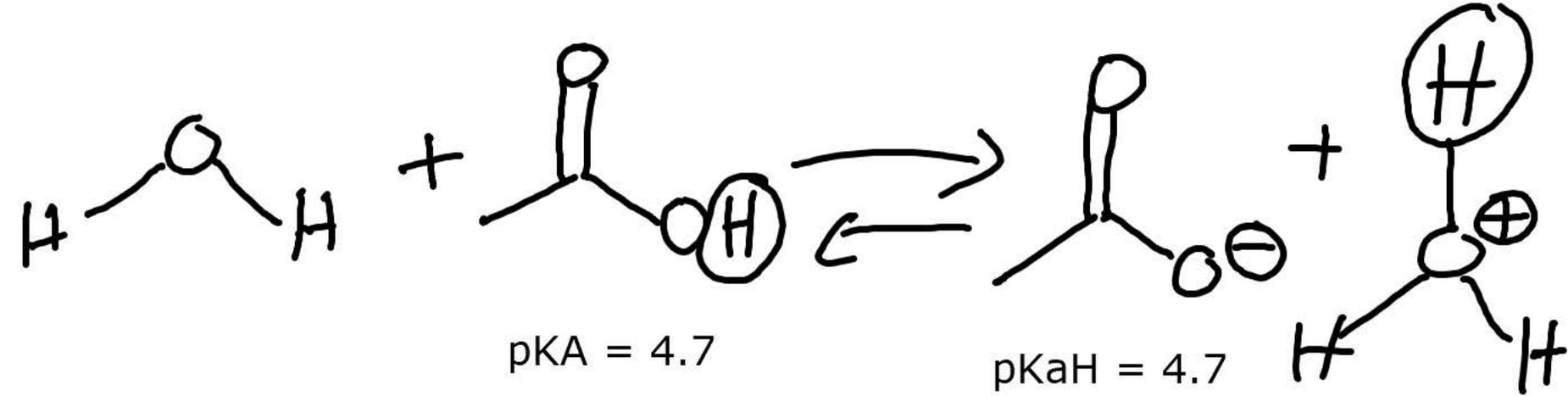
toutes les structures sont instables!

cas 5: charges et règle de l'octet: H₂SO₄



octet pas respecté
possible pour la 3^{ème} période
favorisé

acide acétique dans l'eau

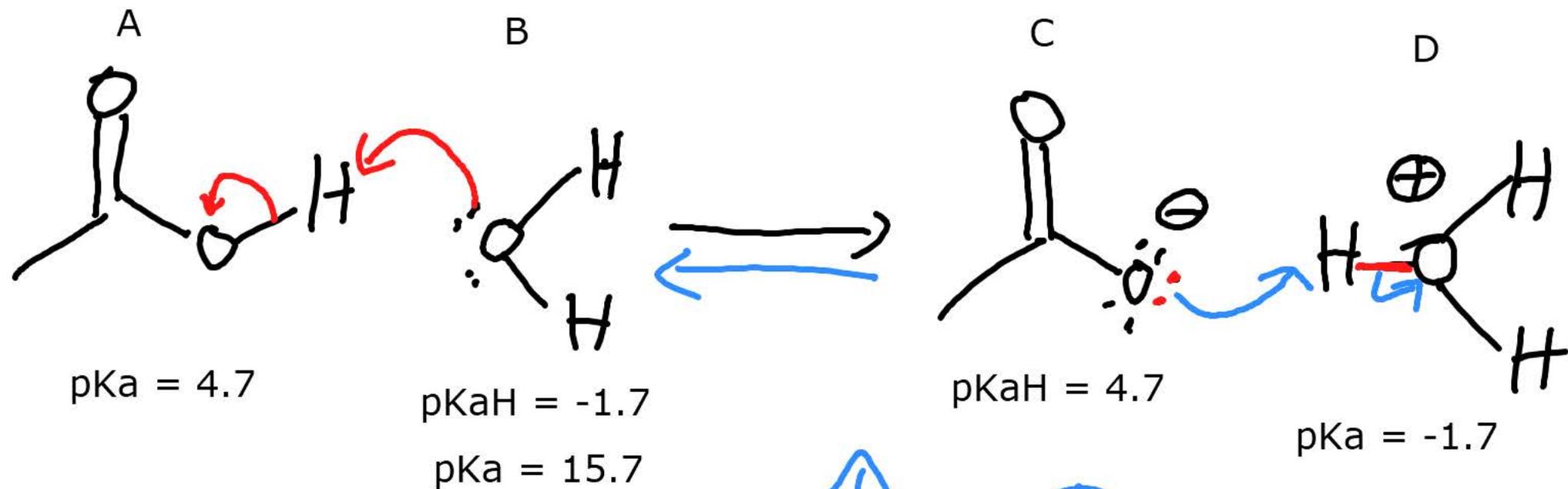


acidité du milieu: pH (quantité de H₃O⁺)

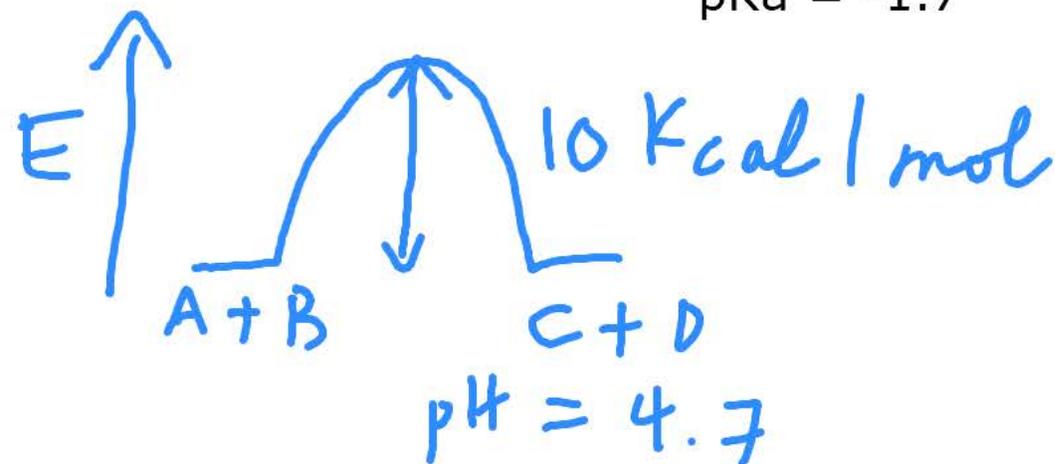
si pH = 4.7: l'équation est équilibrée

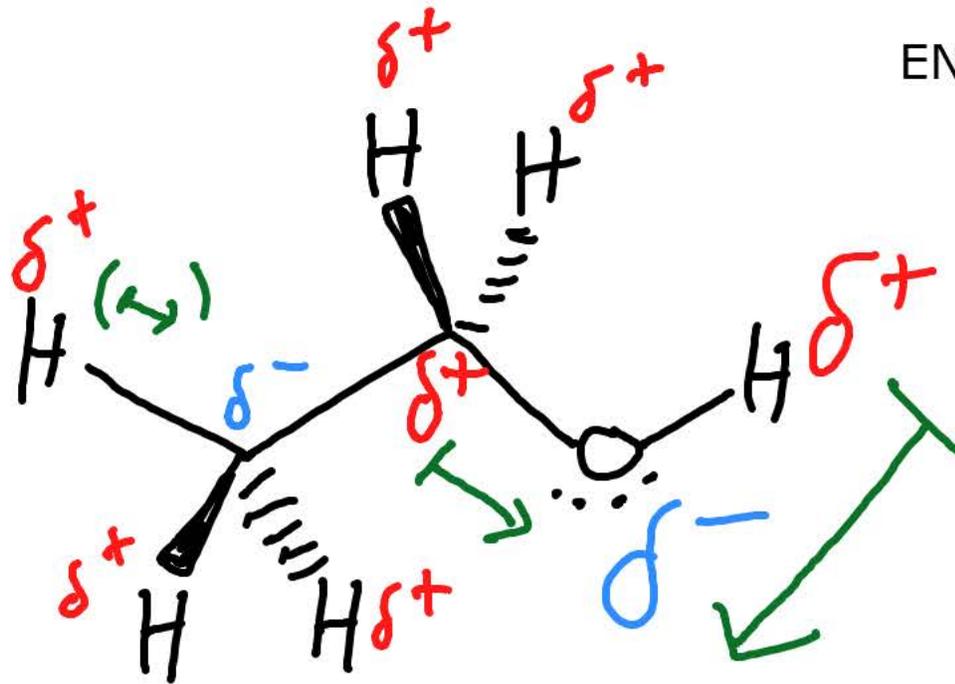
si pH < 4,7, à gauche de l'équation

si pH > 4.7: à droite de l'équation



réaction très rapide à température ambiante!





EN: H = 2.1, C = 2.5, O = 3.5

Différence d'EN:

C-C: 0, non polaire

C-H: 0.4, peu polaire

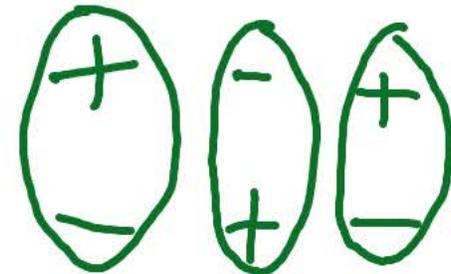
C-O: 1.0 polaire

O-H: 1.4, très polaire

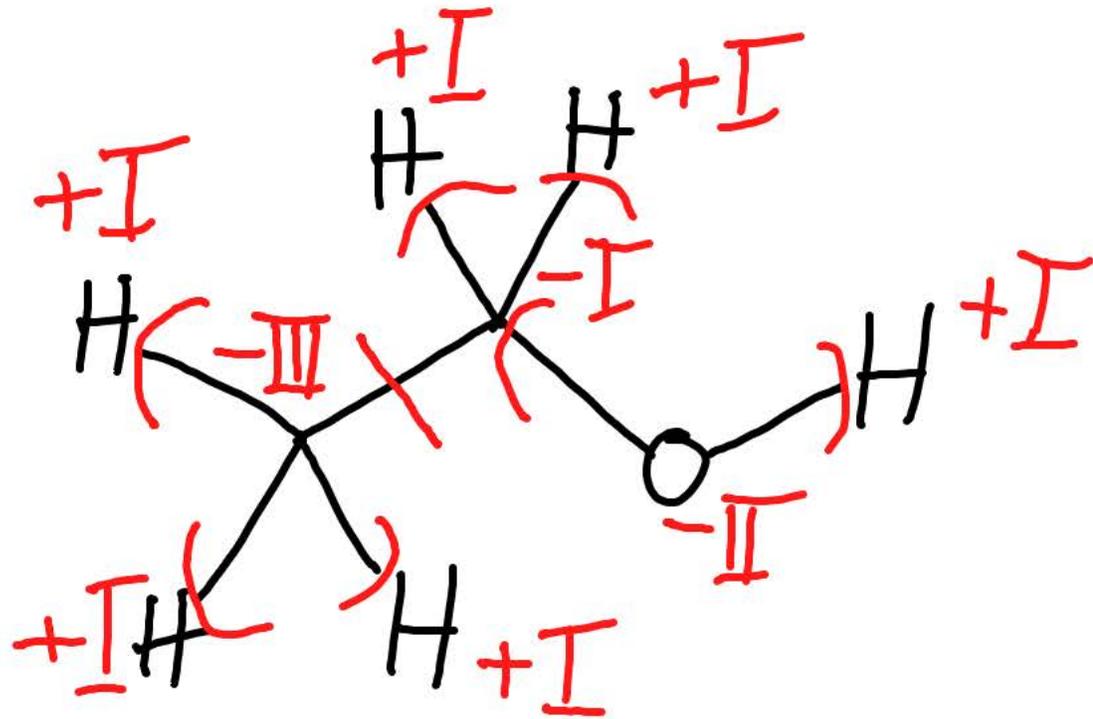
vecteur global

interactions dipolaires

dipole: direction, longueur =
force de l'effet



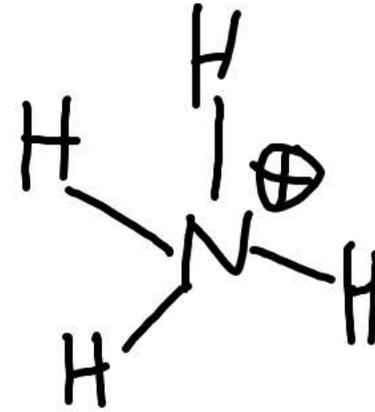
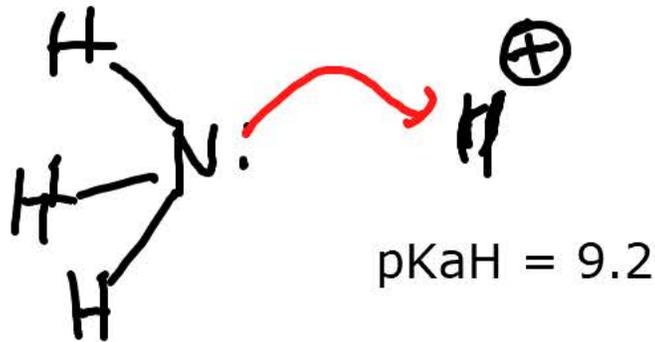
Etats d'oxydation: on attribue complètement l'électron en fonction de l'EN



$$\Sigma = 0$$

Qui est plus basique, NH₃ ou H₂O?

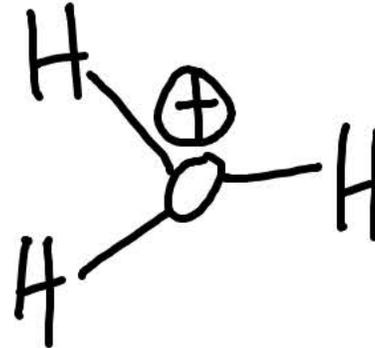
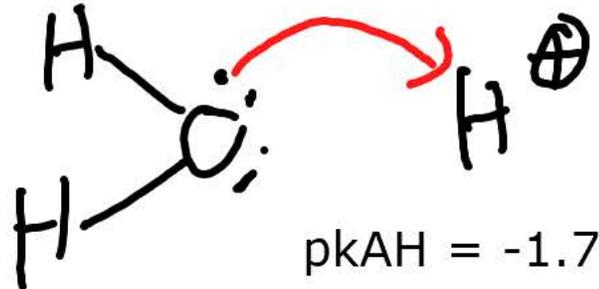
On doit ajouter un proton!



EN N < O
- sont mieux sur O
+ mieux sur N

favorisé (+ sur azote)

NH₃ plus basique



plus basique = quelle équilibre est le plus du côté droite

Qui est plus basique: OH⁻ ou NH₃



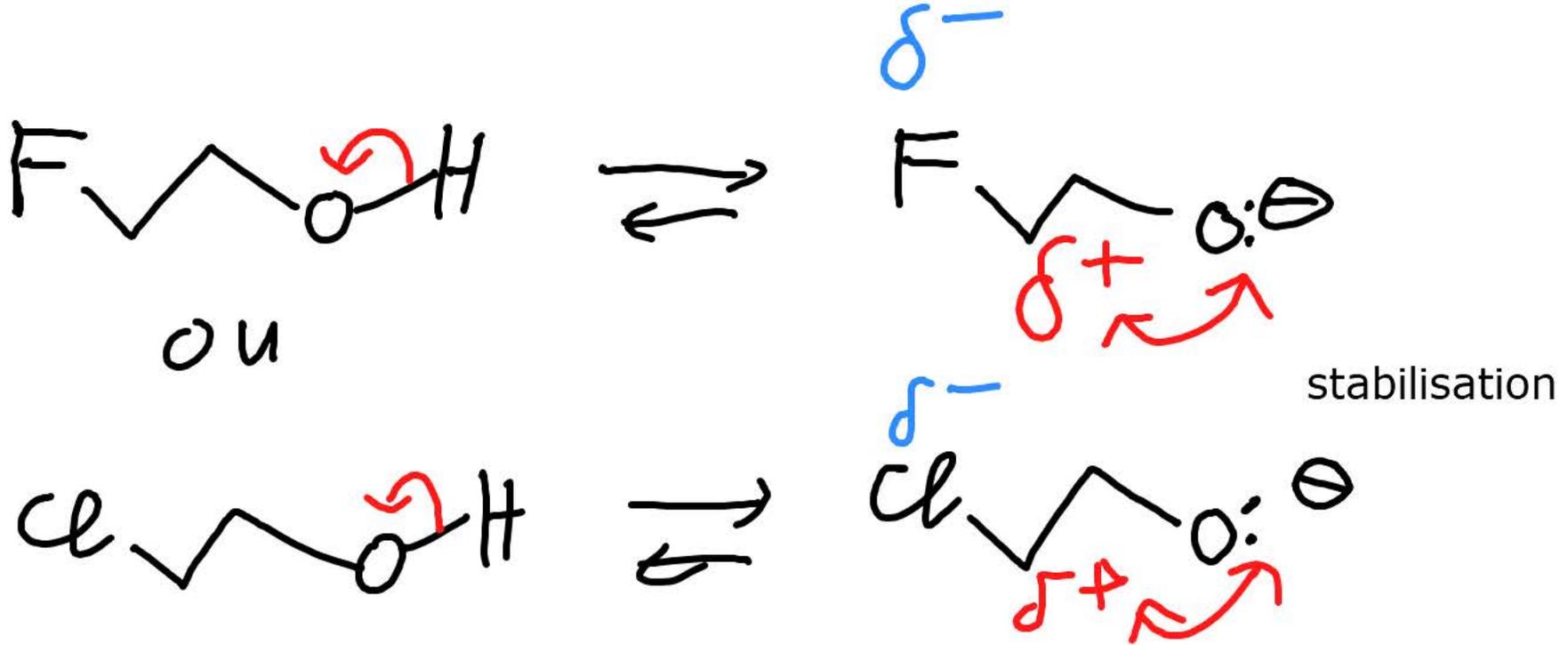
EN: O plus électronégatif, N plus basique

OH⁻: a une charge négative, plus d'électrons, moins stable

pKaH = 15.7

OH⁻ est plus basique, l'effet de charge domine!

Qui est plus acide?



EN $\text{F} > \text{Cl}$, delta plus grand pour F, stabilisation plus grande, plus acide avec le F

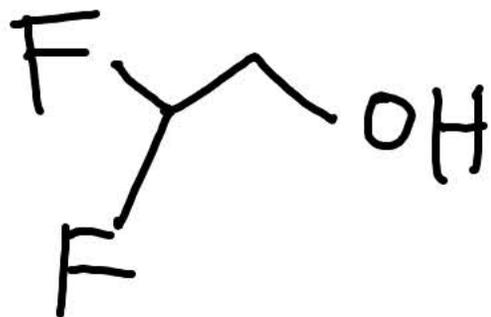
effet de distance:



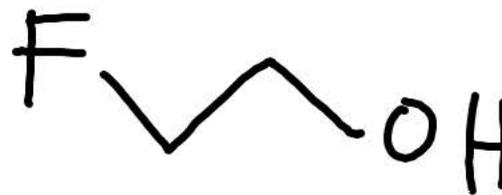
plus acide que:



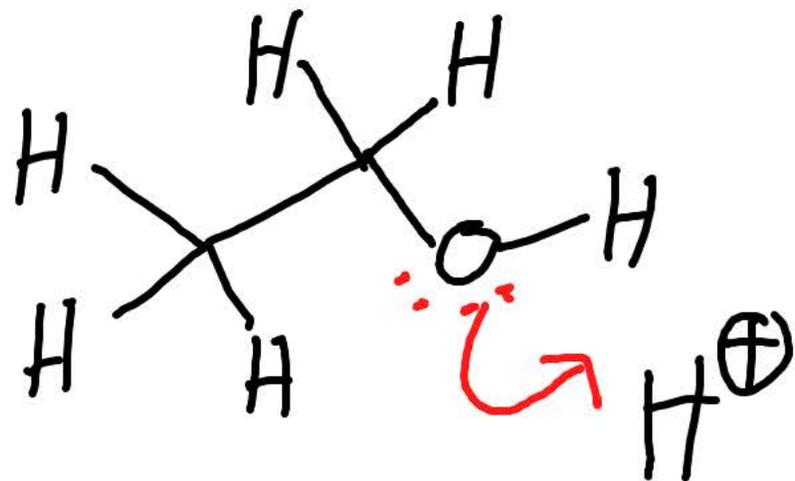
effet de nombre:



plus acide que:

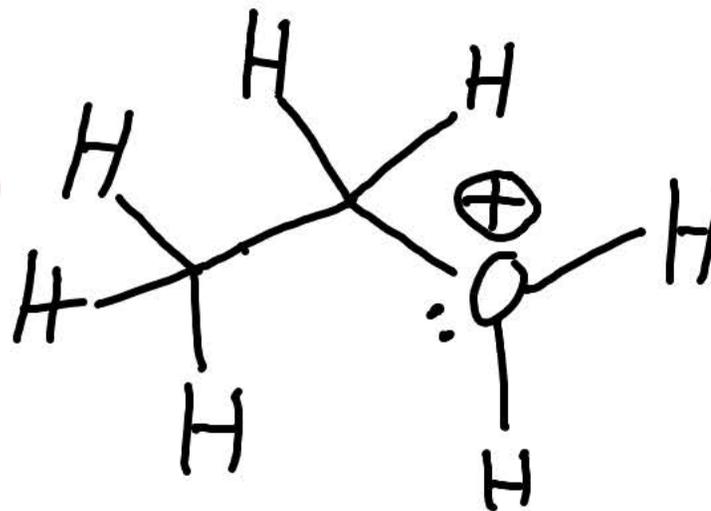


réactivité de l'éthanol et acide acétique



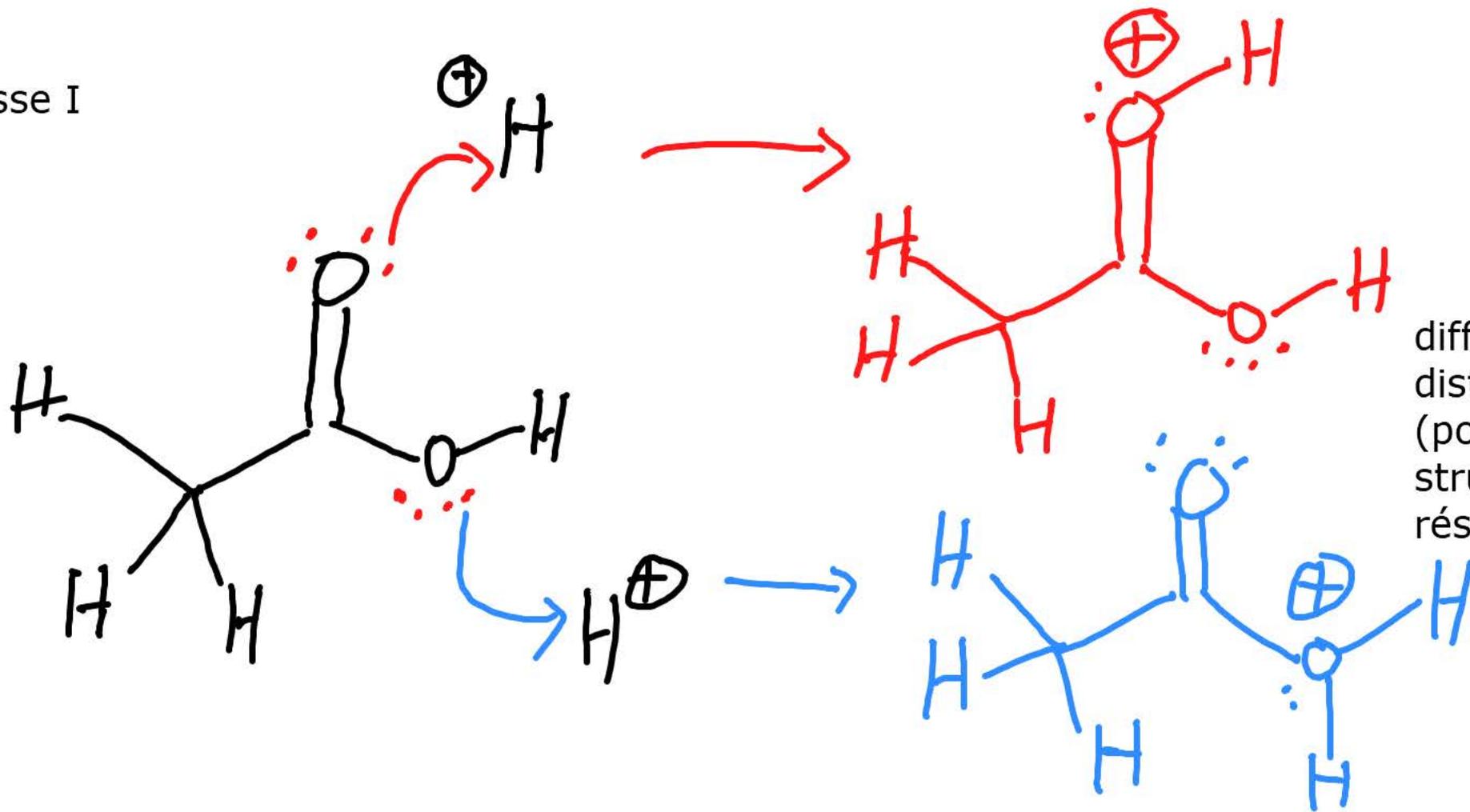
réaction avec H⁺ comme électrophile

classe I de nucléophile: paires d'électrons



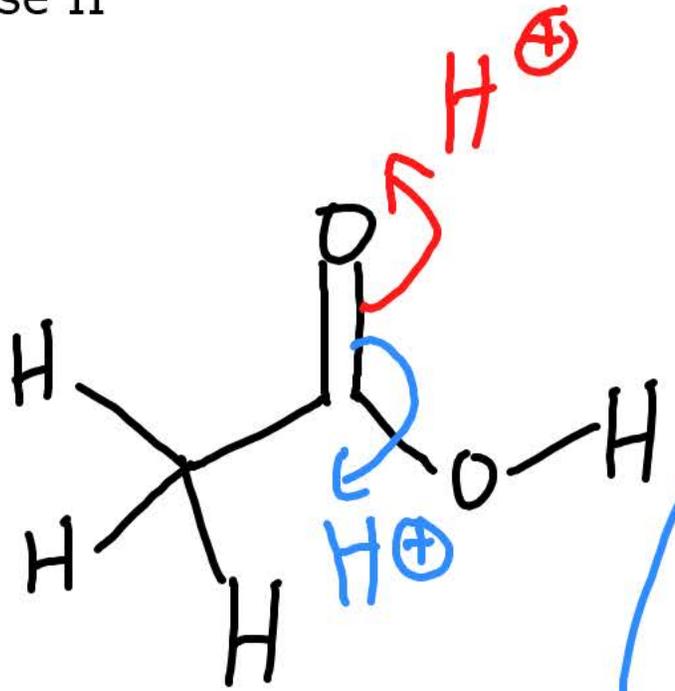
classe II: liaisons multiples: aucune
Classe III: liaisons simples très polarisées (métaux): aucune

classe I

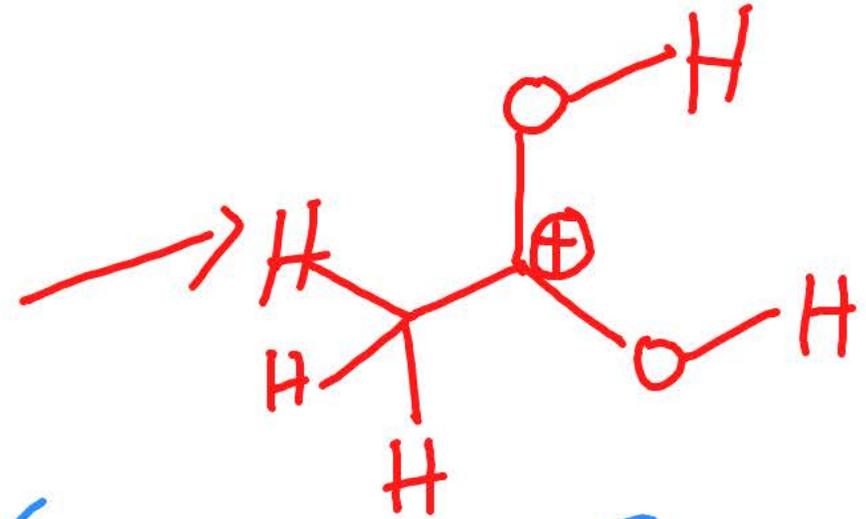


difficile de distinguer (possible avec structure de résonance)

classe II

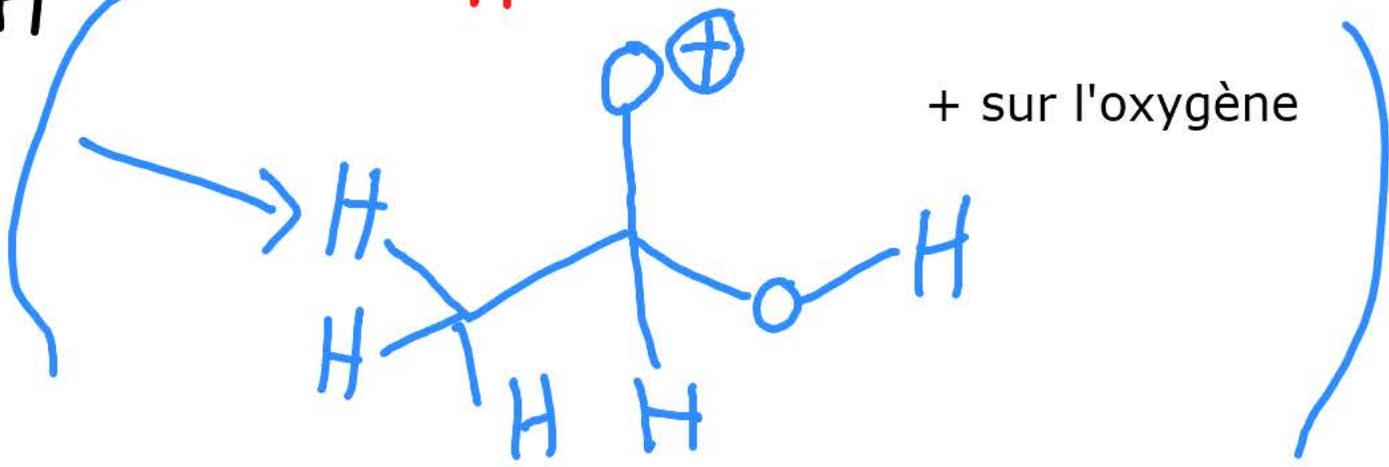


classe III: aucun



+ sur carbon

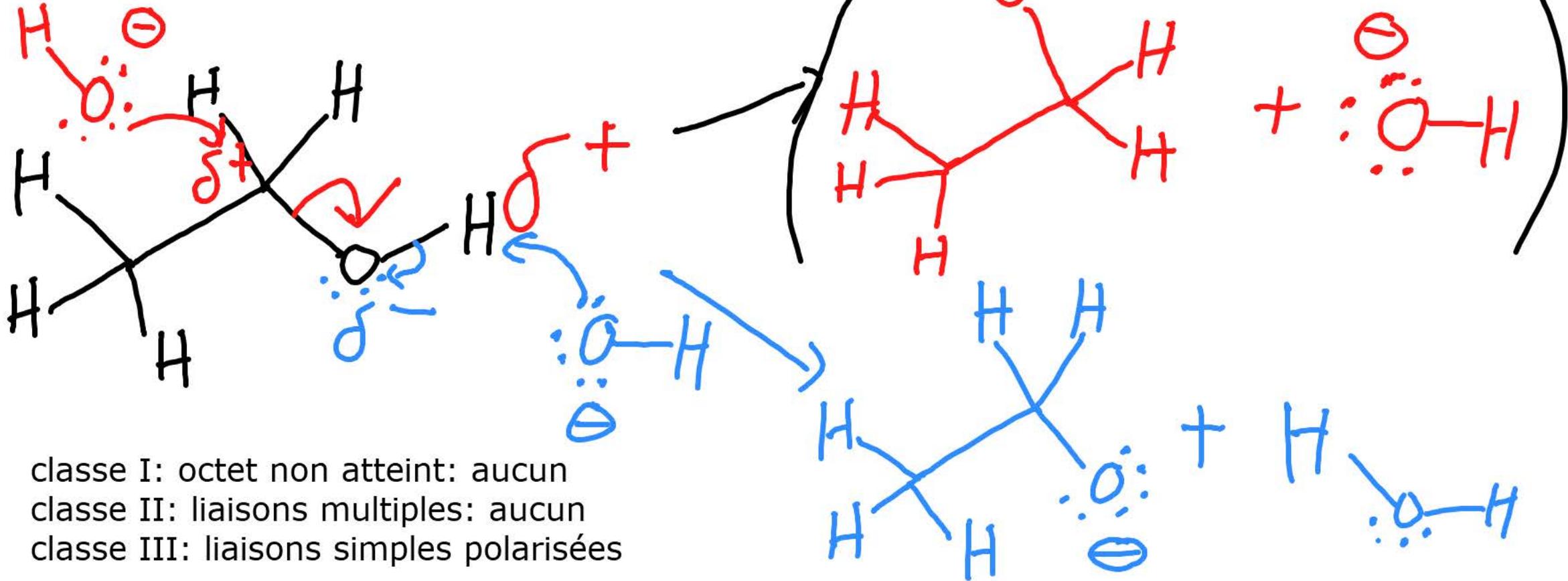
plus favorable sur C
moins électronégatif!



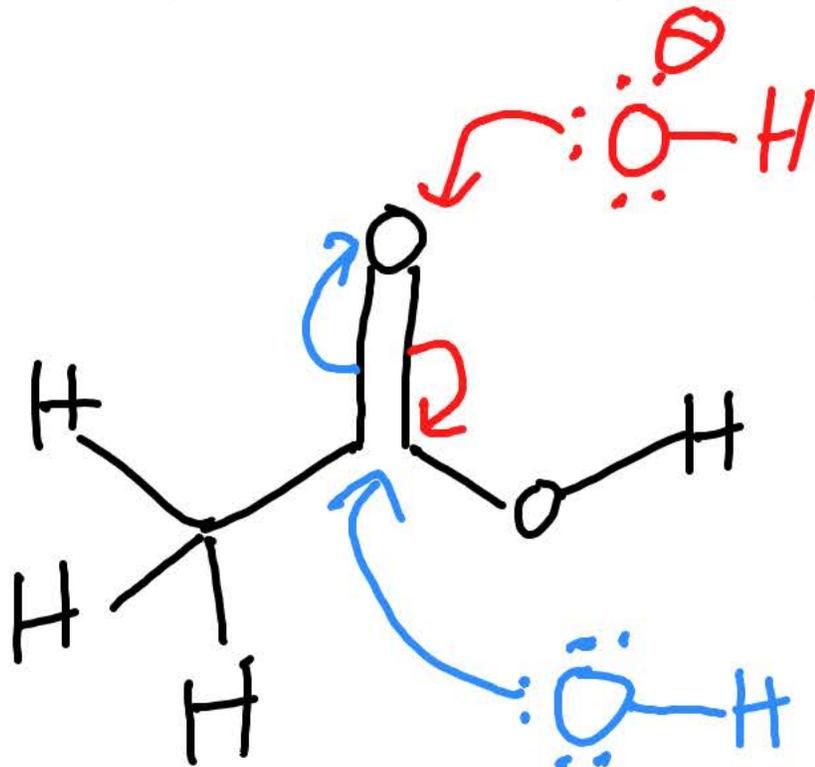
+ sur l'oxygène

éthanol comme électrophile

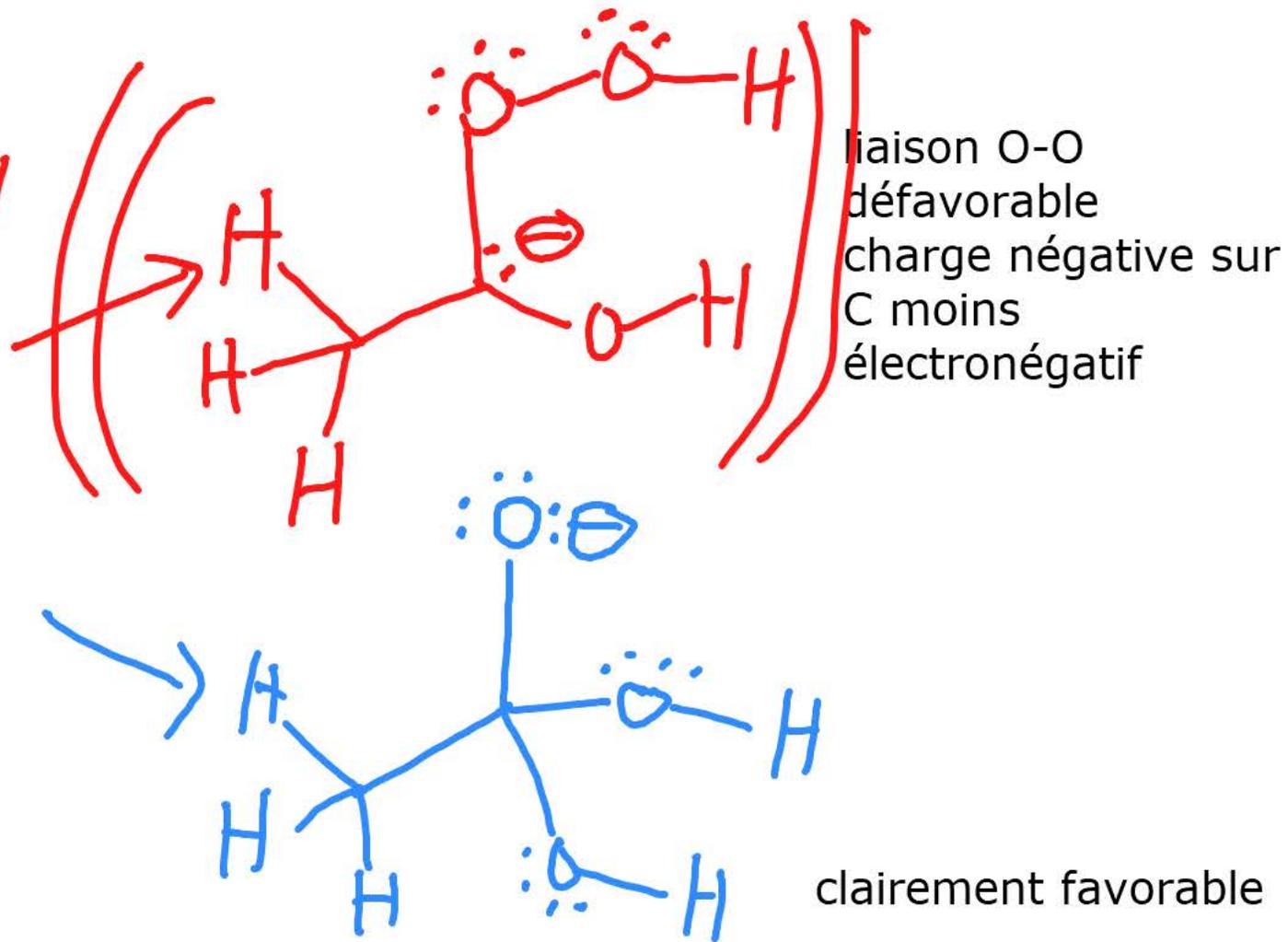
nucléophile: OH⁻



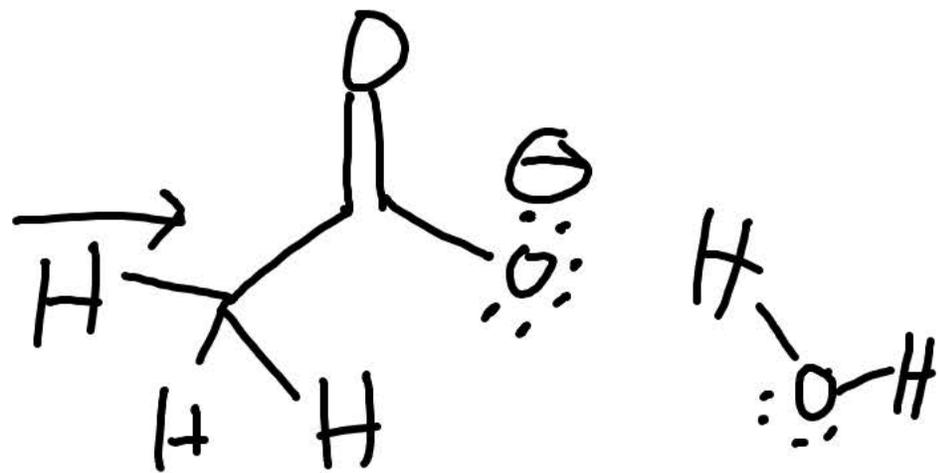
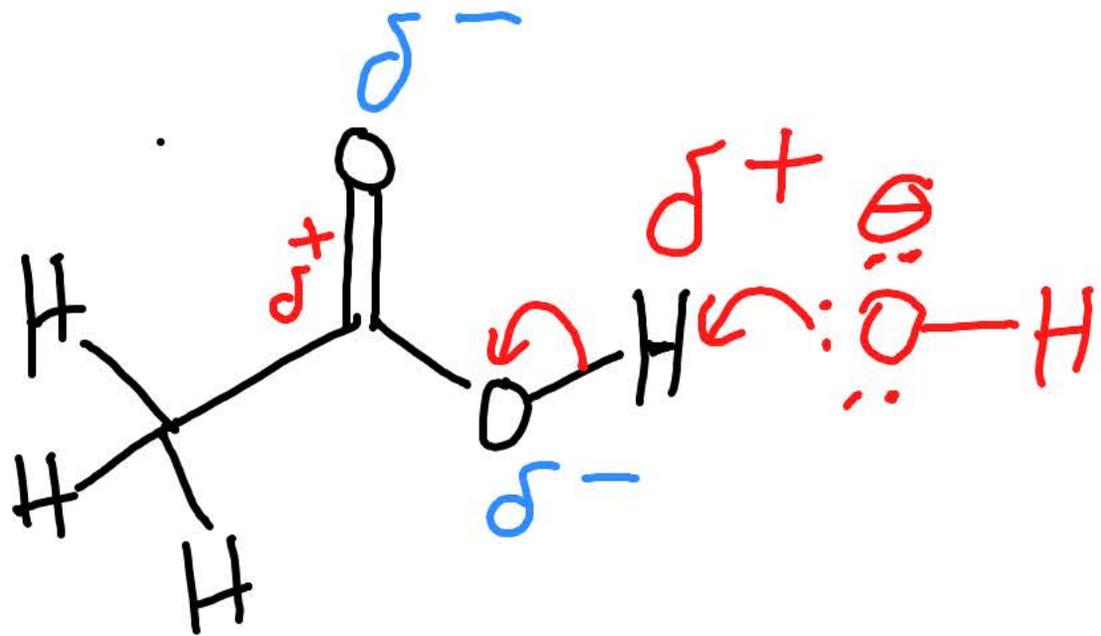
acide acétique comme électrophile



pas de classe I

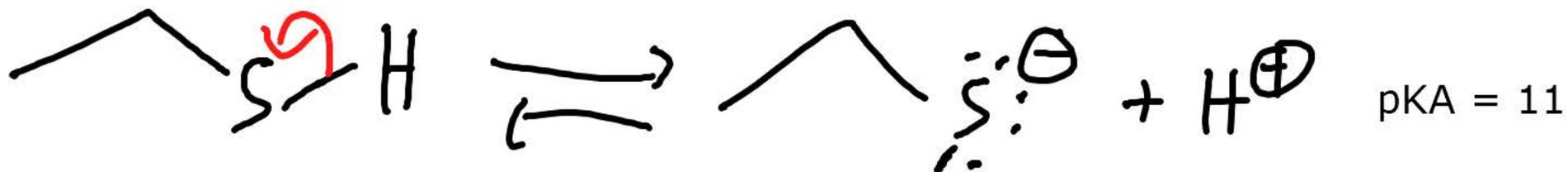
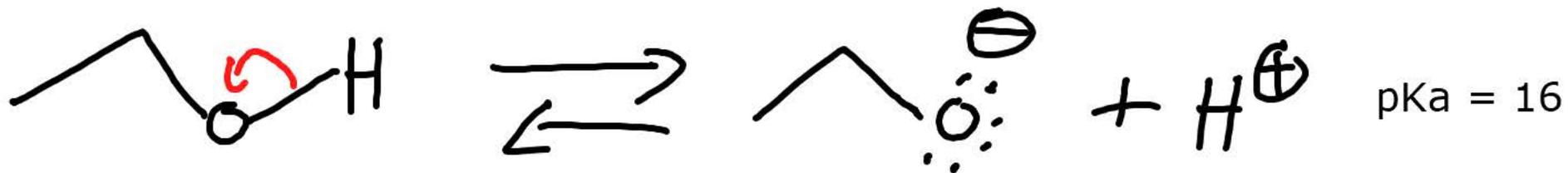


clairement favorable



cas "inexplicable"

qui est plus acide?



EN(O) > EN(S), O stabilise mieux la charge moins, l'éthanol est plus acide

La molécule avec le soufre est en fait 100'000 fois plus acide!

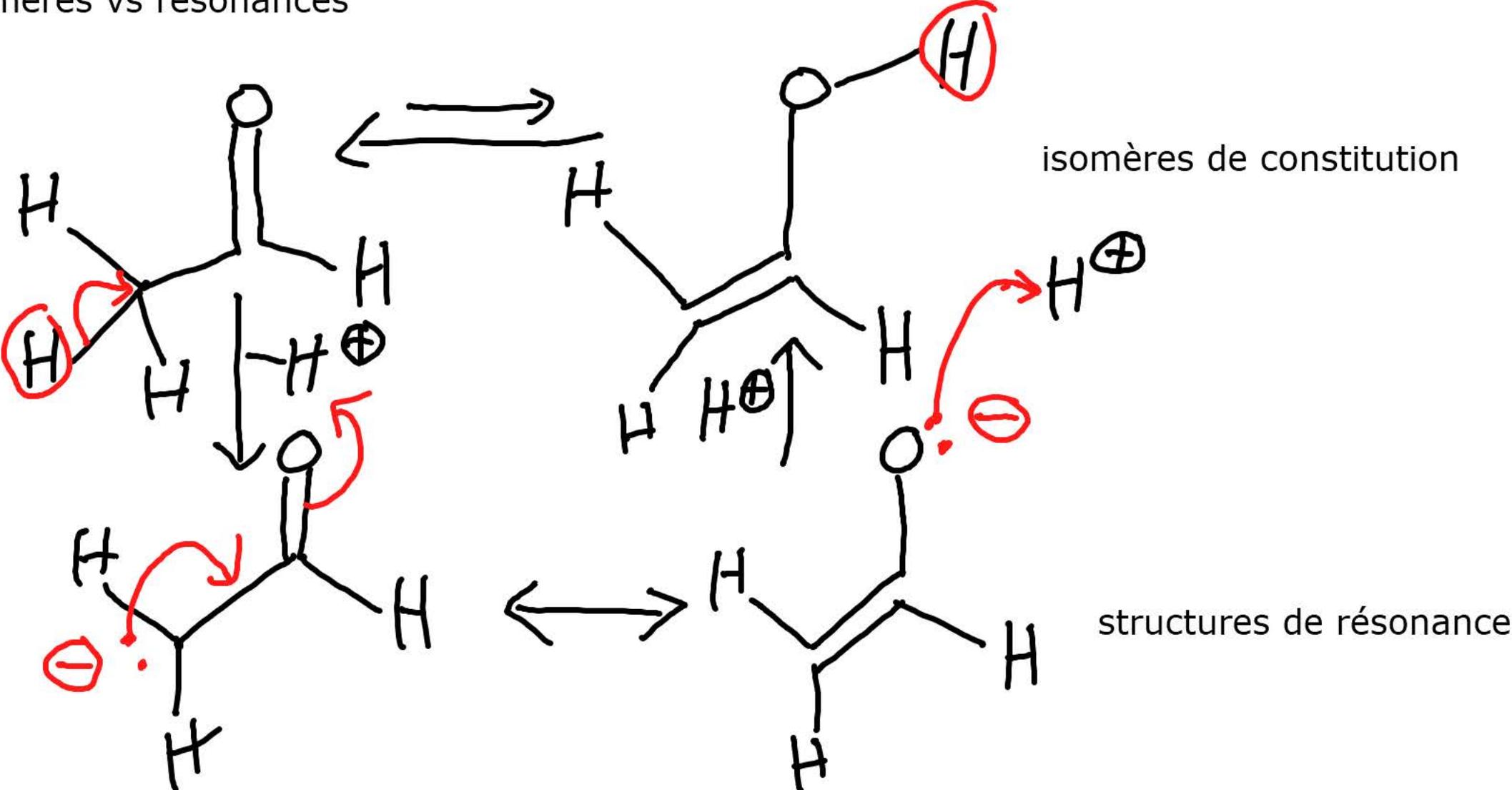
2ème cas



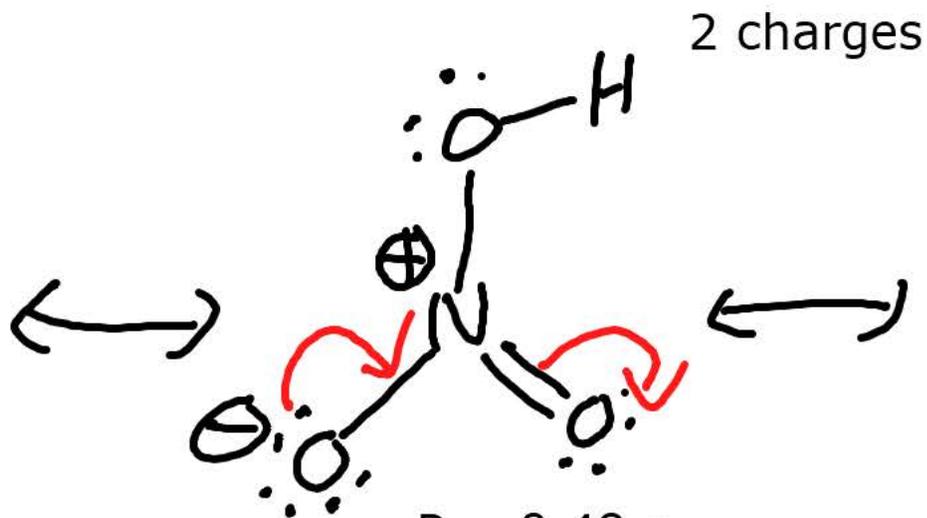
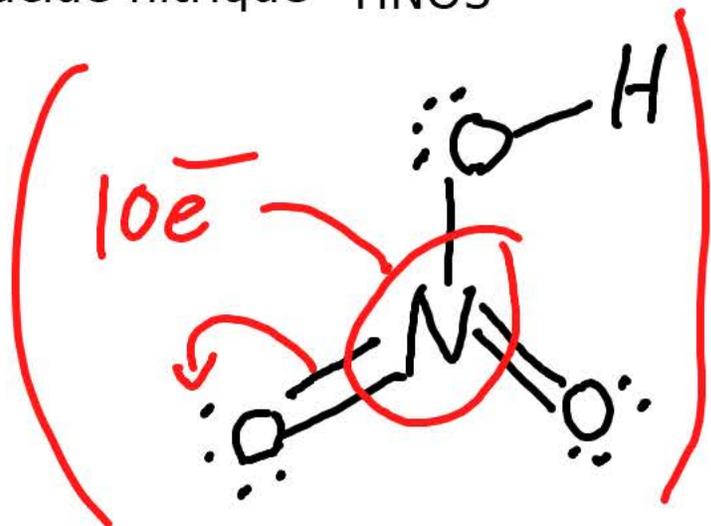
liaison C-H: mauvais acide (méthane: $\text{pK}_\text{a} = 45$)

mesure ici: $\text{pK}_\text{a} = 15$, 10 puissance 30 plus acide que méthane!

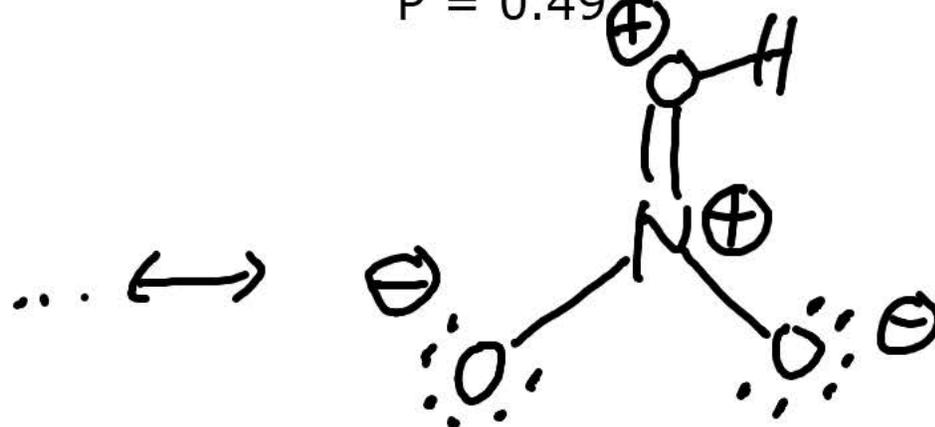
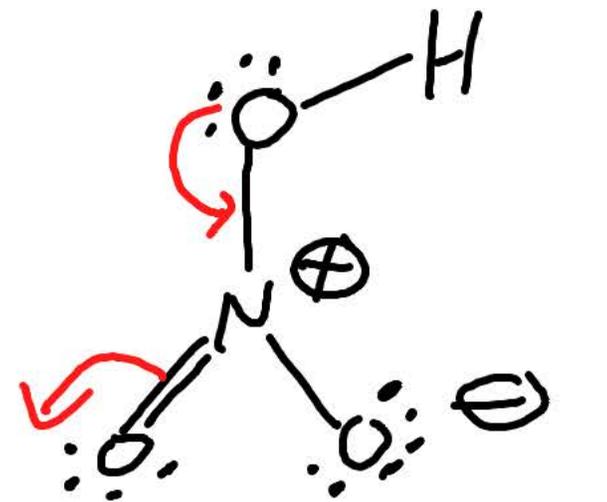
isomères vs résonances



acide nitrique HNO₃



P = 0.49

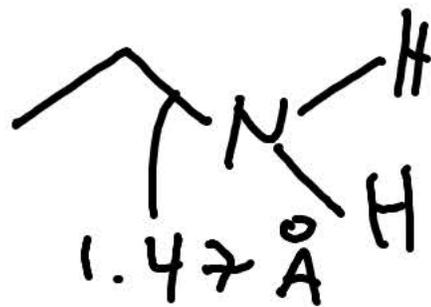
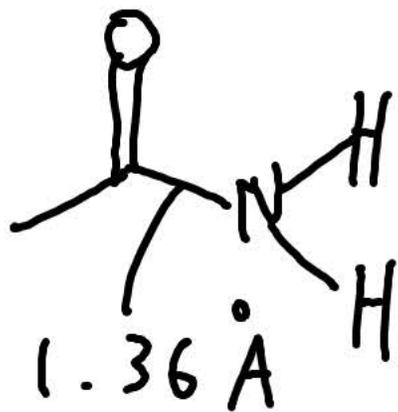
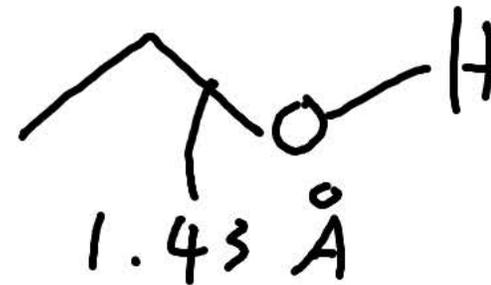
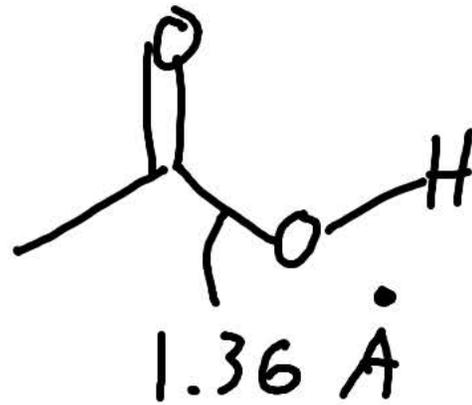
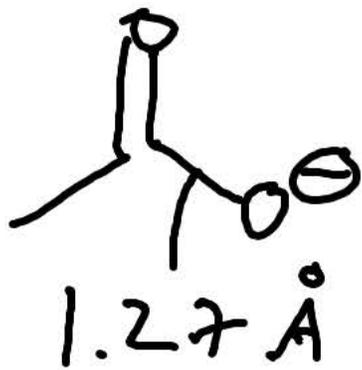


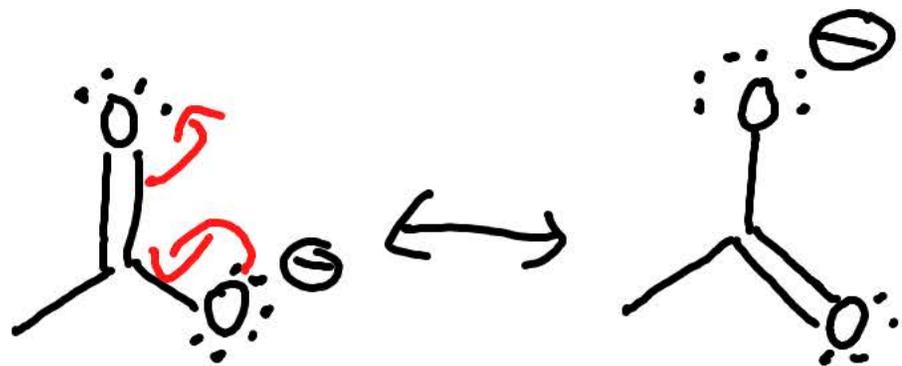
p < 0.02

4 charges

on peut négliger

longueur de liaisons

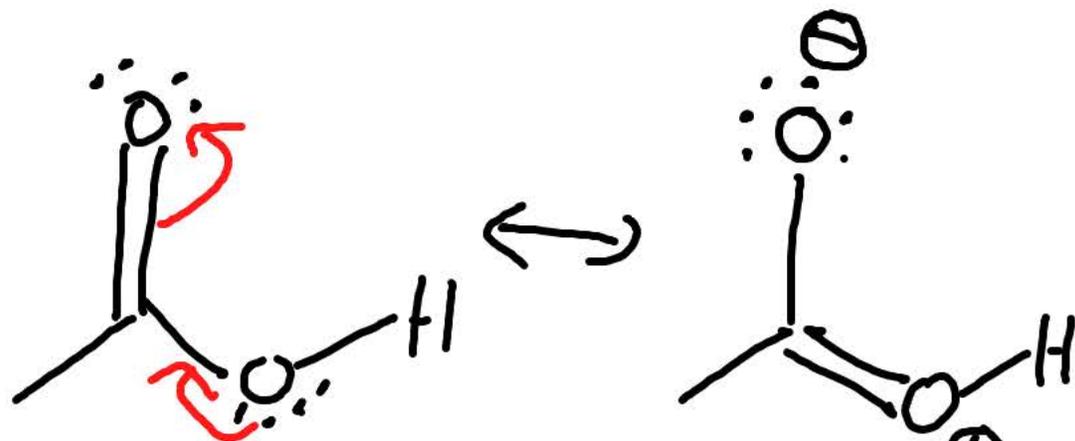




$P = 0.5$

$P = 0.5$

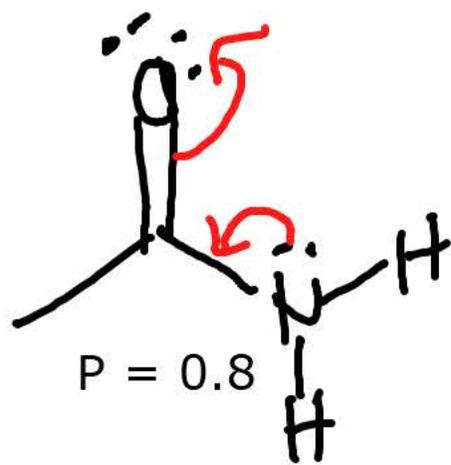
liaison intermédiaire entre
double et simple!



$P = 0.9$

$P = 0.1$

- sur O, + sur O

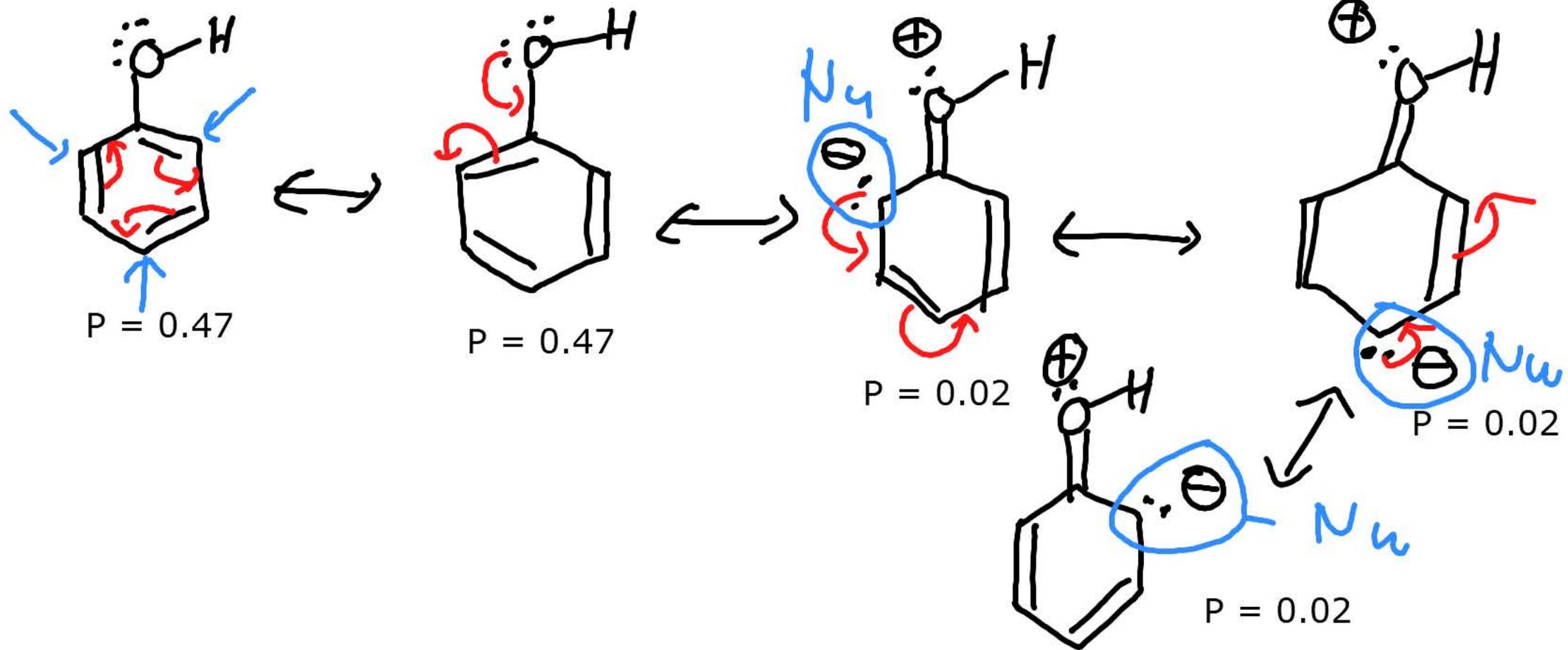


$P = 0.8$

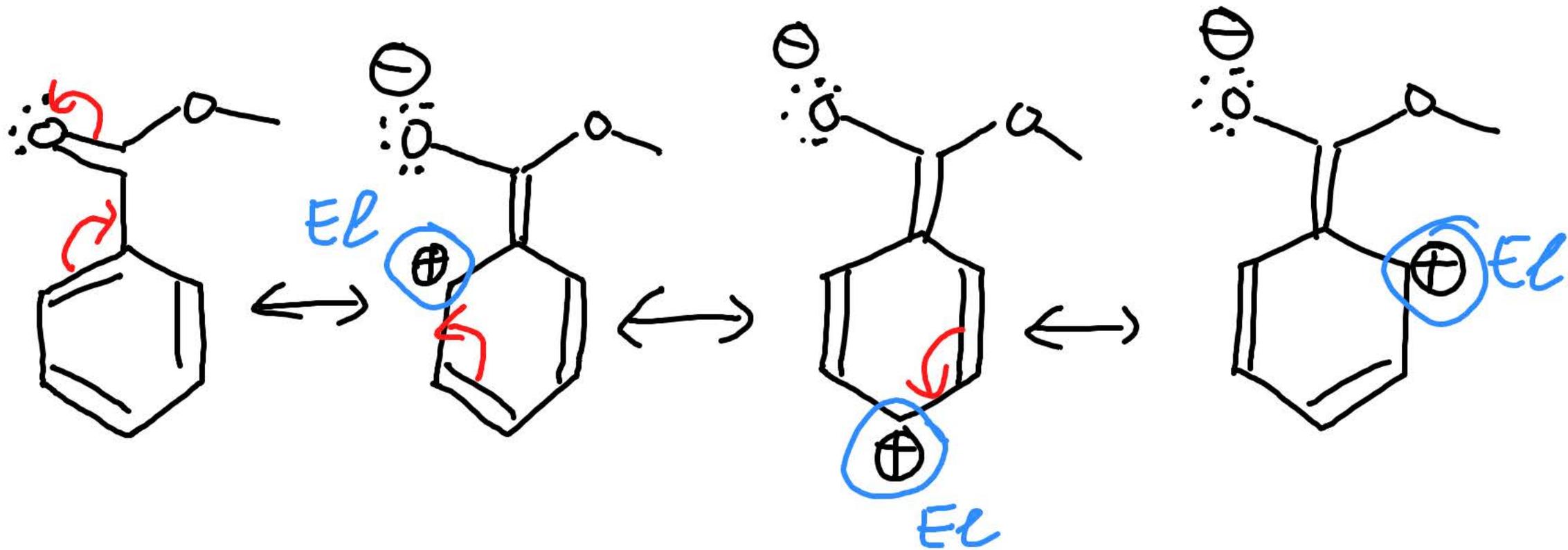
$P = 0.2$

- sur O, + sur N
structure de résonance plus
stable

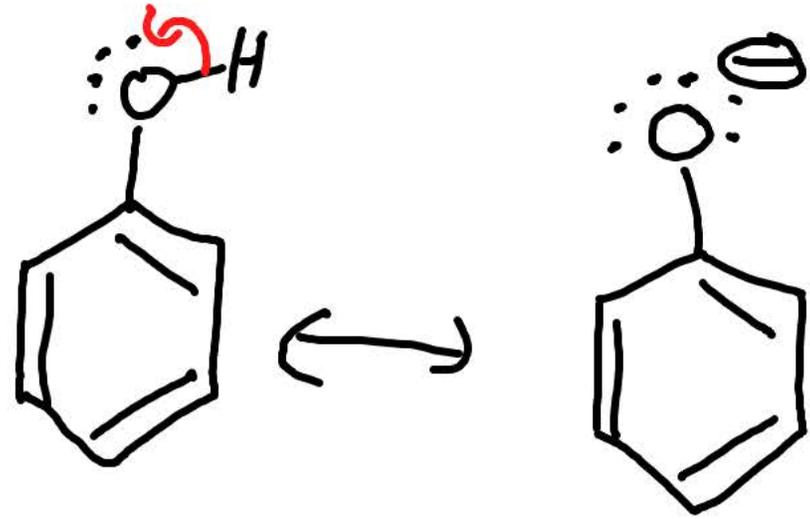
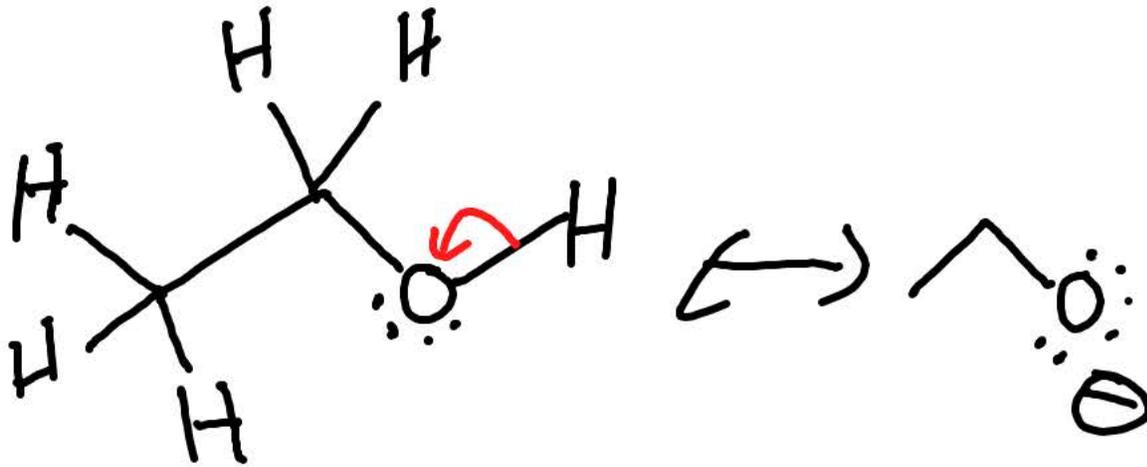
cas particulier: le benzène avec un groupe donneur d'électron



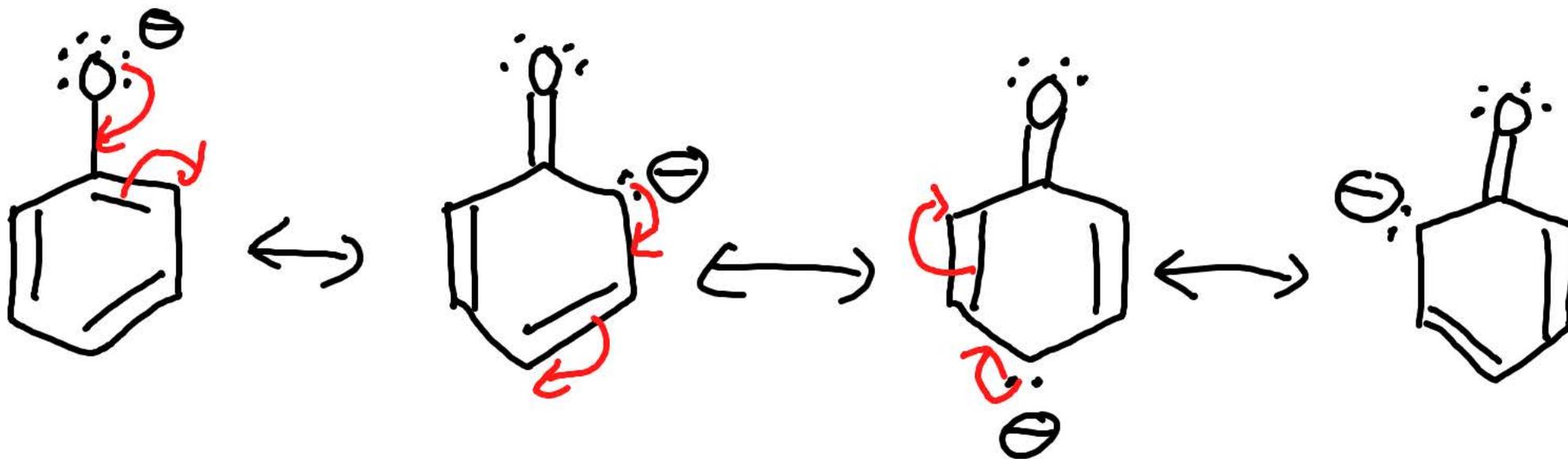
benzène avec groupe attracteur



éthanol vs phénol, qui est plus acide



on cherche les résonances d'abord sur la molécule chargée



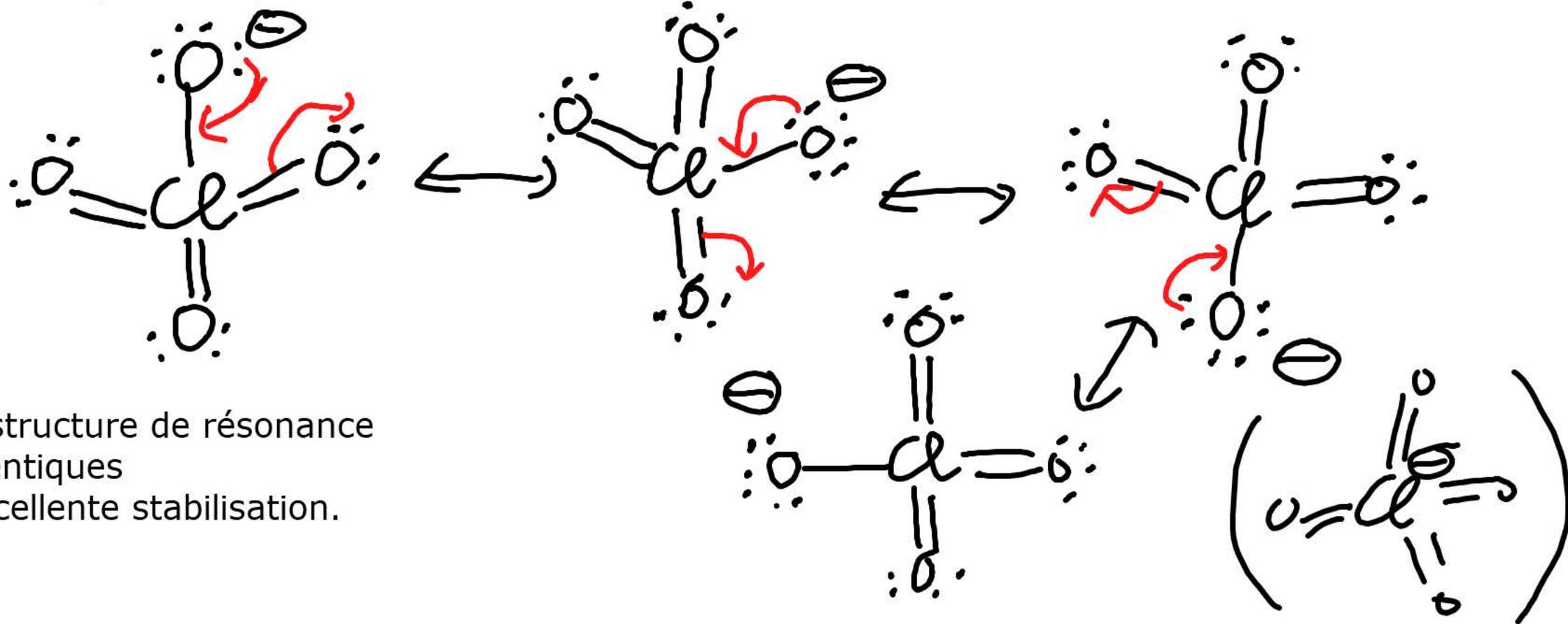
4 résonances, bonne structures de résonances. La base est stabilisée, l'acide est plus fort

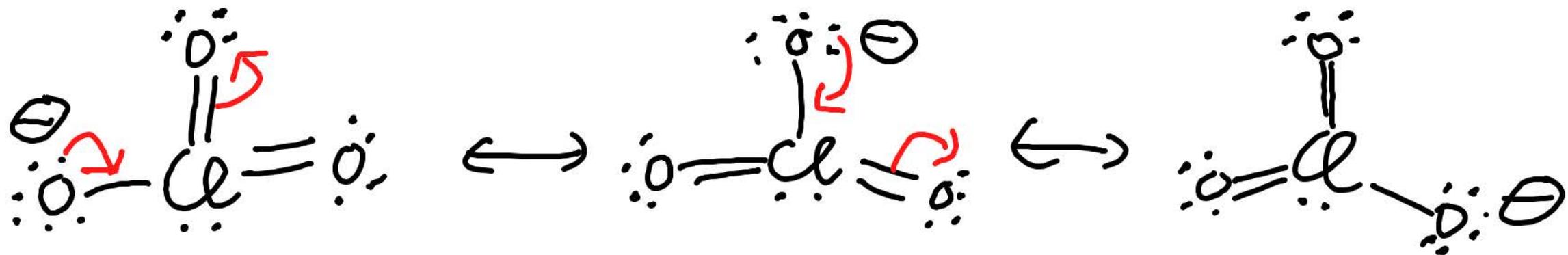
pKa (phenol) = 10
pKa (ethanol) = 16

phenol 1 million de fois plus acide!

ClO_4^- ou ClO_3^- : qui est plus basique?

Qui est plus basique ClO_4^- ou ClO_3^-

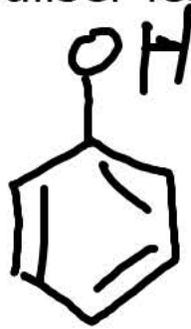




3 structures de résonance
molécule moins stabilisée
plus basique que ClO_4^- !

1 point pour la réponse
1 point pour la justification
2 points pour les structures

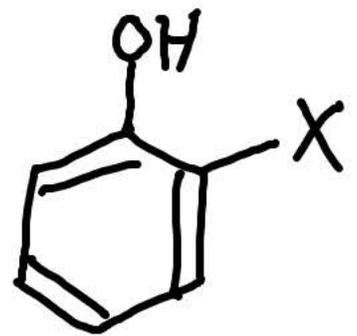
rationaliser les pKa suivant



pKa = 10

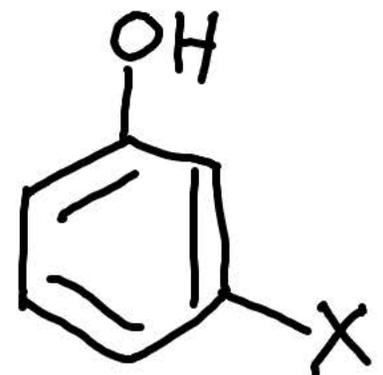
X = F

X = NO2



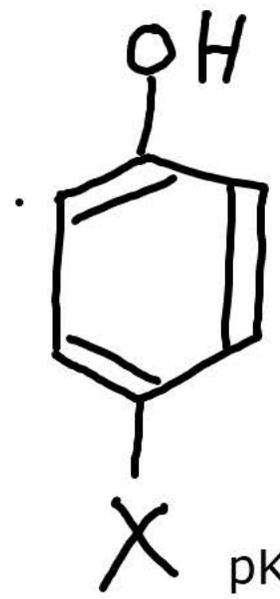
pKa = 8.7

pKa = 7.2



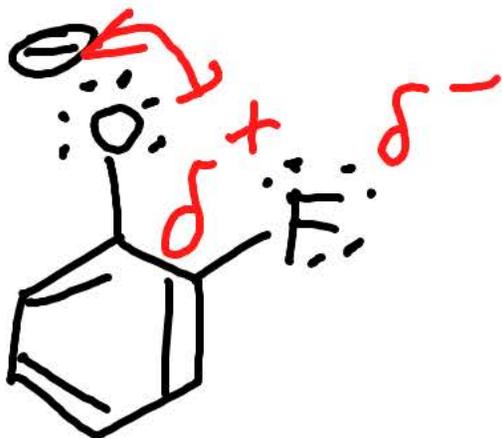
pKa = 9.3

pKa = 8.4



pKa = 9.7

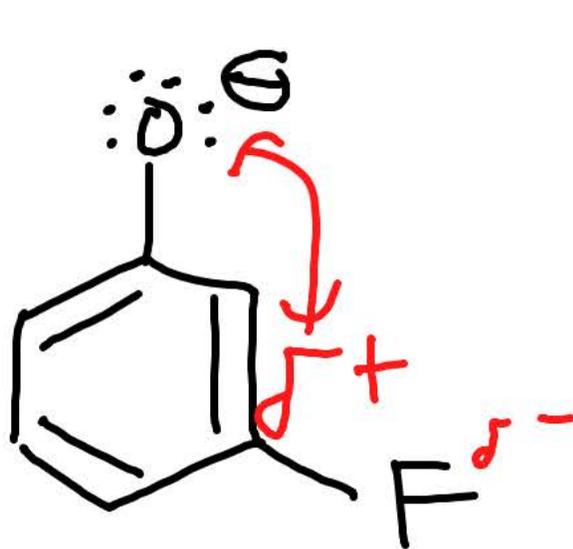
pKa = 7.2



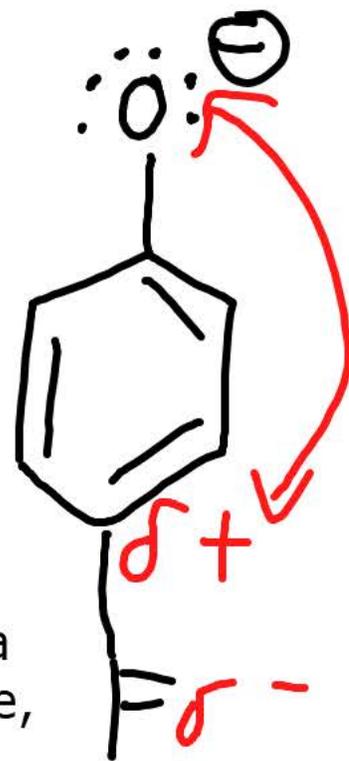
stabilisation par effet inductif

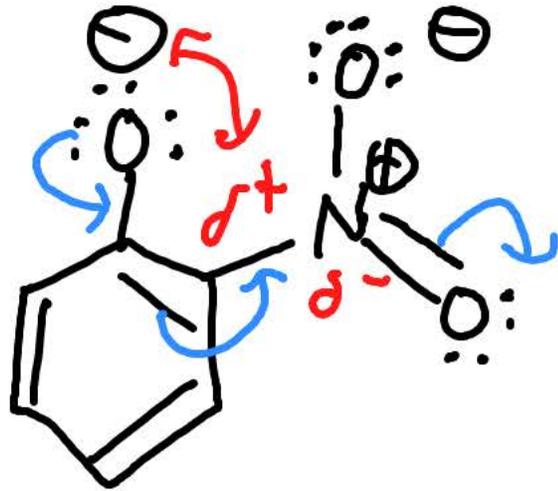
donc plus acide que phenol
(X= H)

considérer d'abord le
partenaire chargé, ici la base

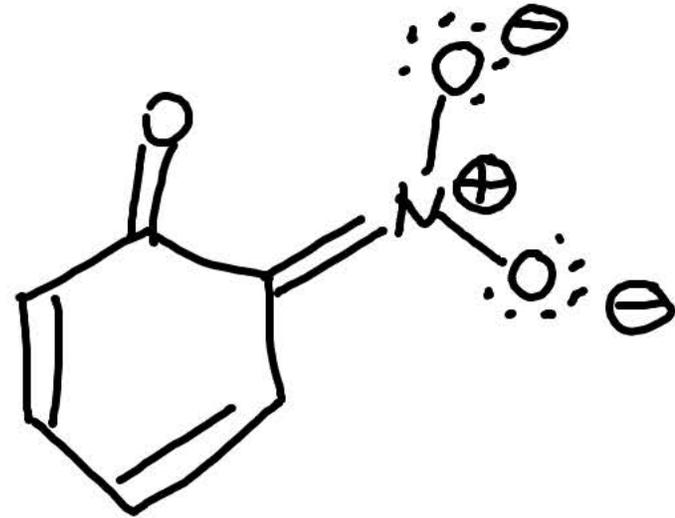


effet inductif diminue avec la
distance, la stabilité diminue,
la molécule est moins acide
plus le F est loin

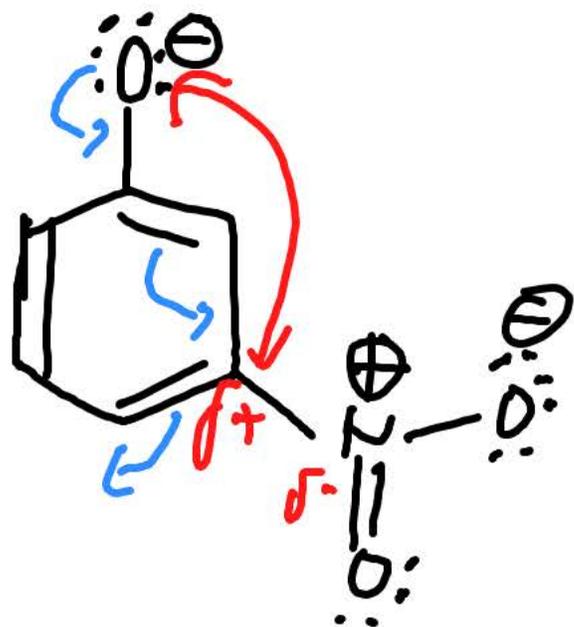




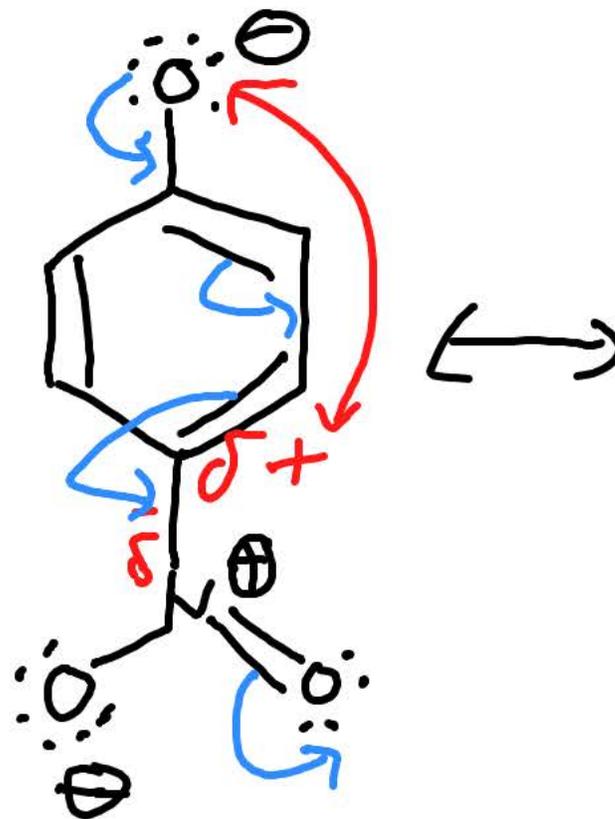
stabilisation par effet inductif
et résonance.



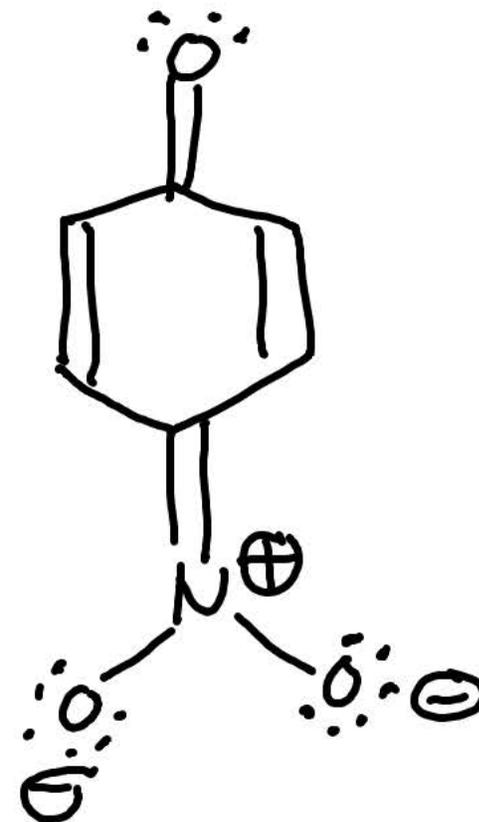
structure de résonance avec le
NO₂
bonne résonance: charge
négative sur O



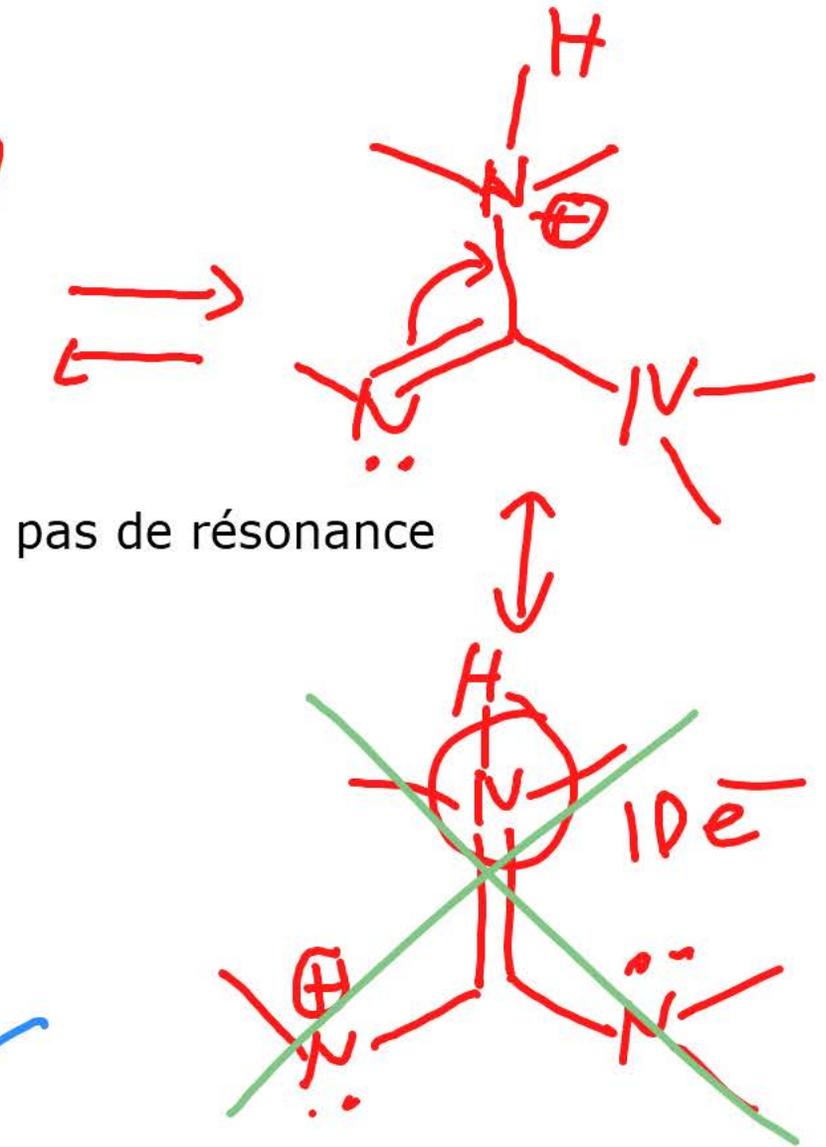
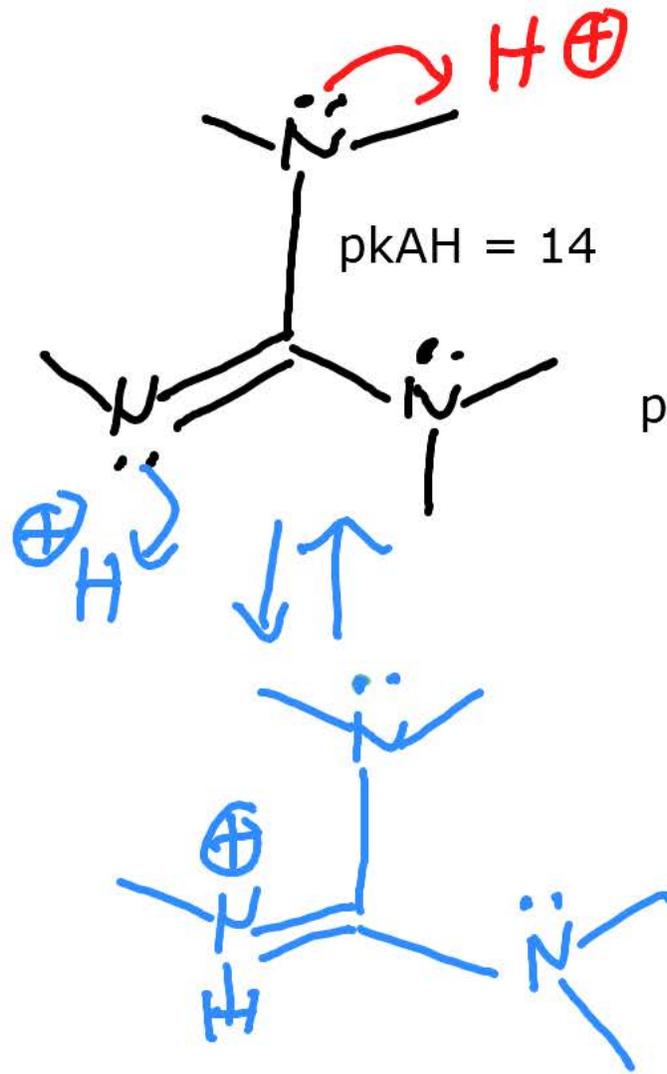
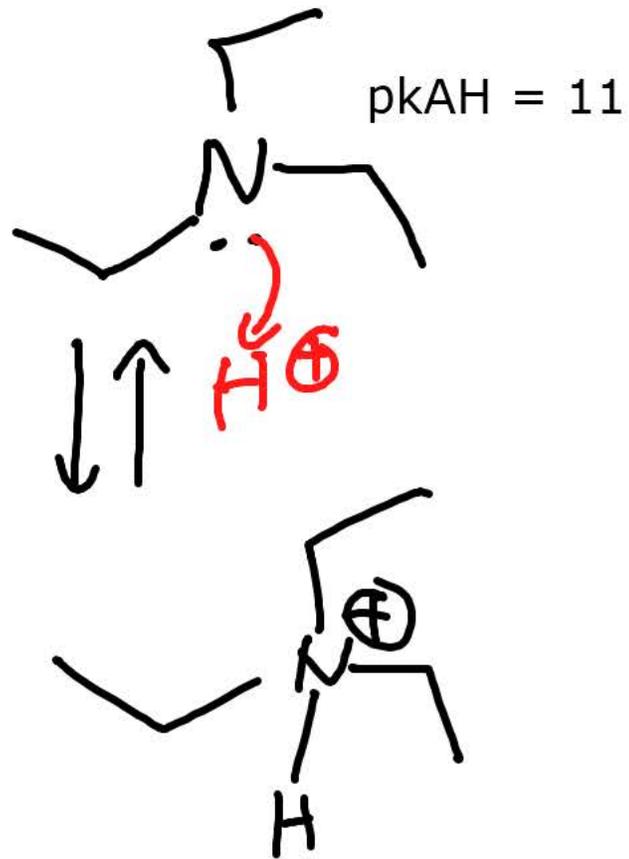
pas de résonance vers le nitro!
 seulement un effet inductif.
 base moins stable, composé
 est moins acide

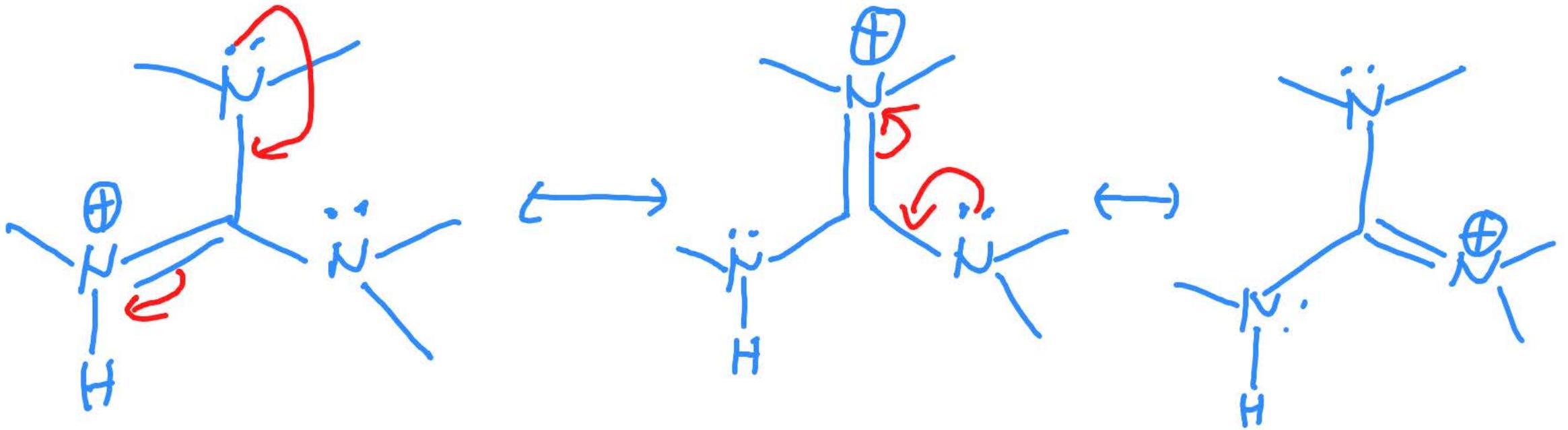


effet inductif très faible



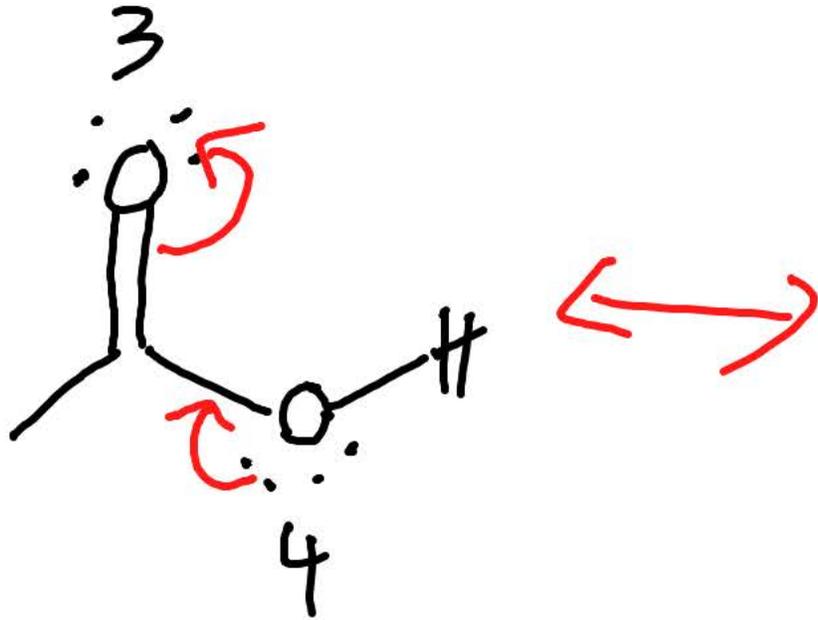
très bonne résonance,
 charge négative sur O
 base très stabilisée,
 le composé est plus acide





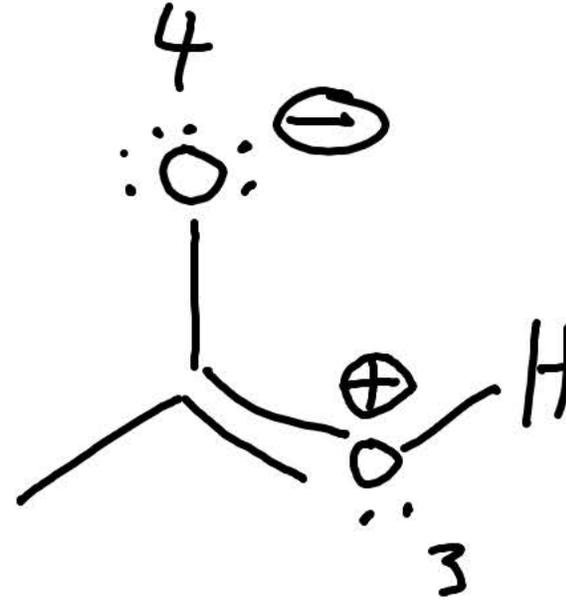
3 structures de résonances presque identiques
cet acide est très stabilisé, donc l'acide est très faible et la
base est forte

résonance et planarité

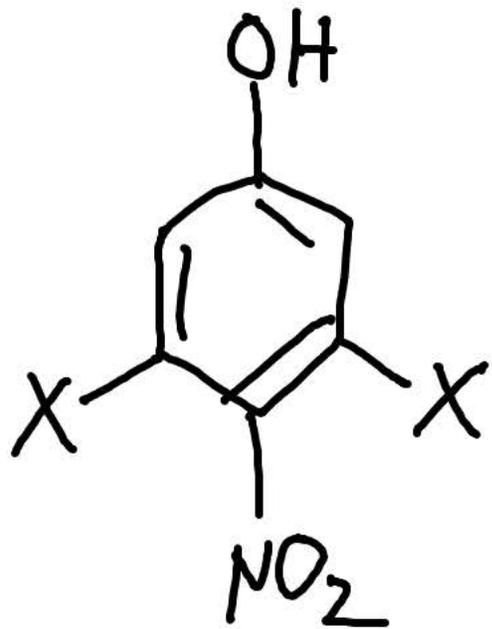


3 substituants: trigonale planaire
4 substituants: tétraédrique

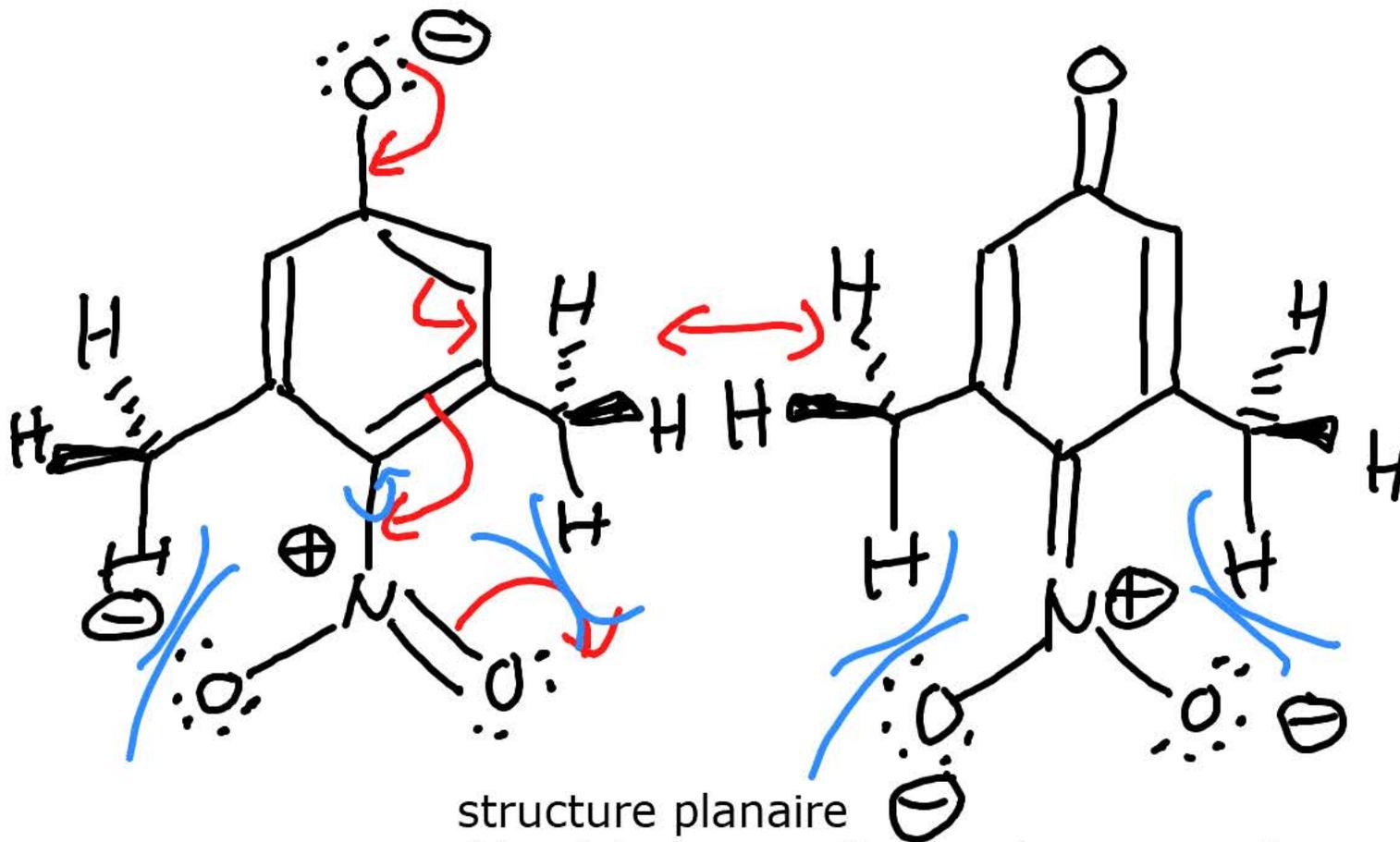
mais trigonale planaire pour
permettre la résonance



trigonale planaire pour
permettre la résonance

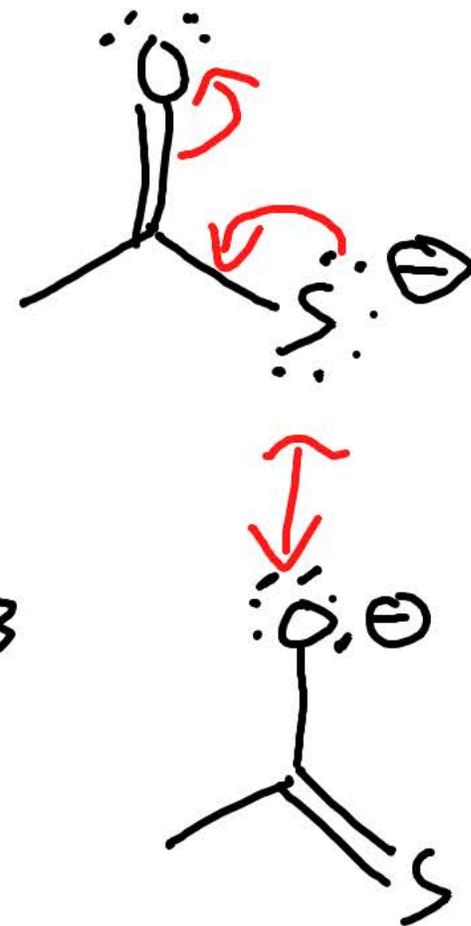
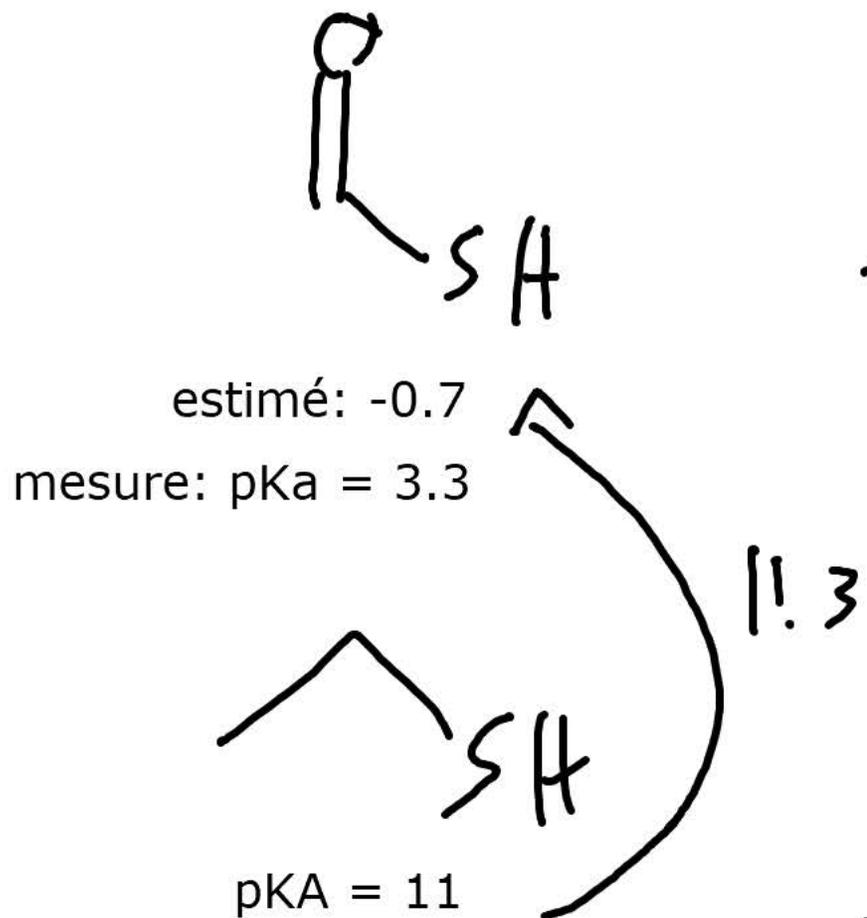
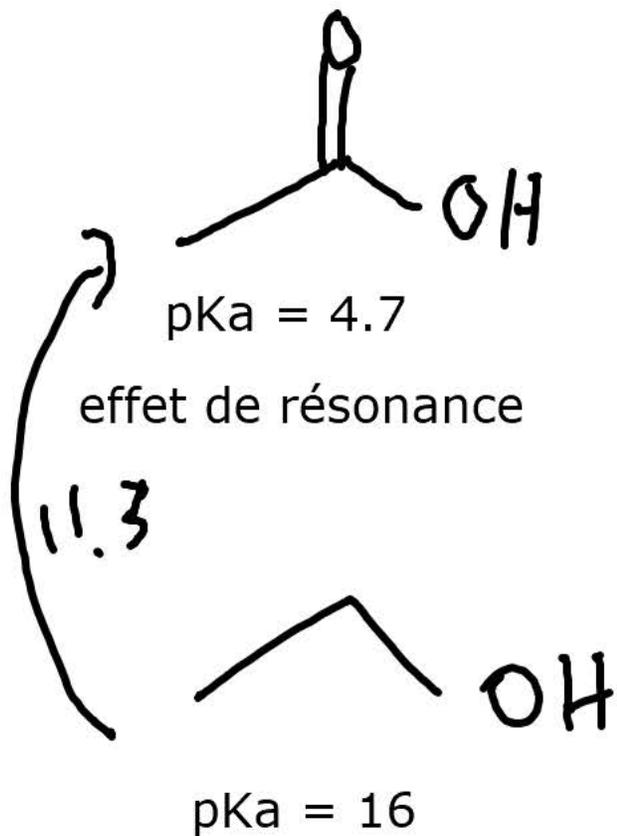


X = H, pKa = 7.2
 X = CH₃, pKa = 8.3



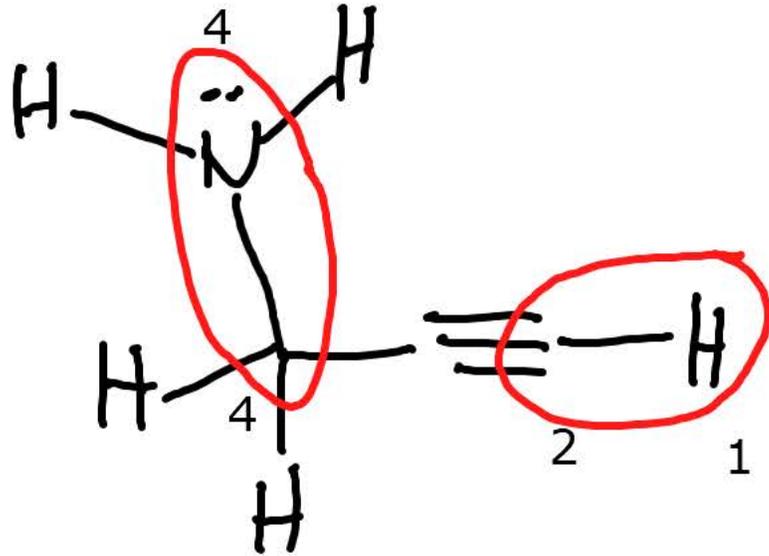
structure planaire
 déstabilisée avec l'encombrement stérique
 résonance moins favorable, base est moins
 stable, l'acide moins fort

Taille des atomes et résonance



effet de la taille de l'atome

Dessiner et comparer les diagrammes d'orbitales des liaisons entourées



C-N: C(sp³) et N (sp³)

C-H: C(sp) et H (s)

étape 1: déterminer les orbitales atomiques avec hybridisation

4 substituants: sp³

3 substituants: sp²

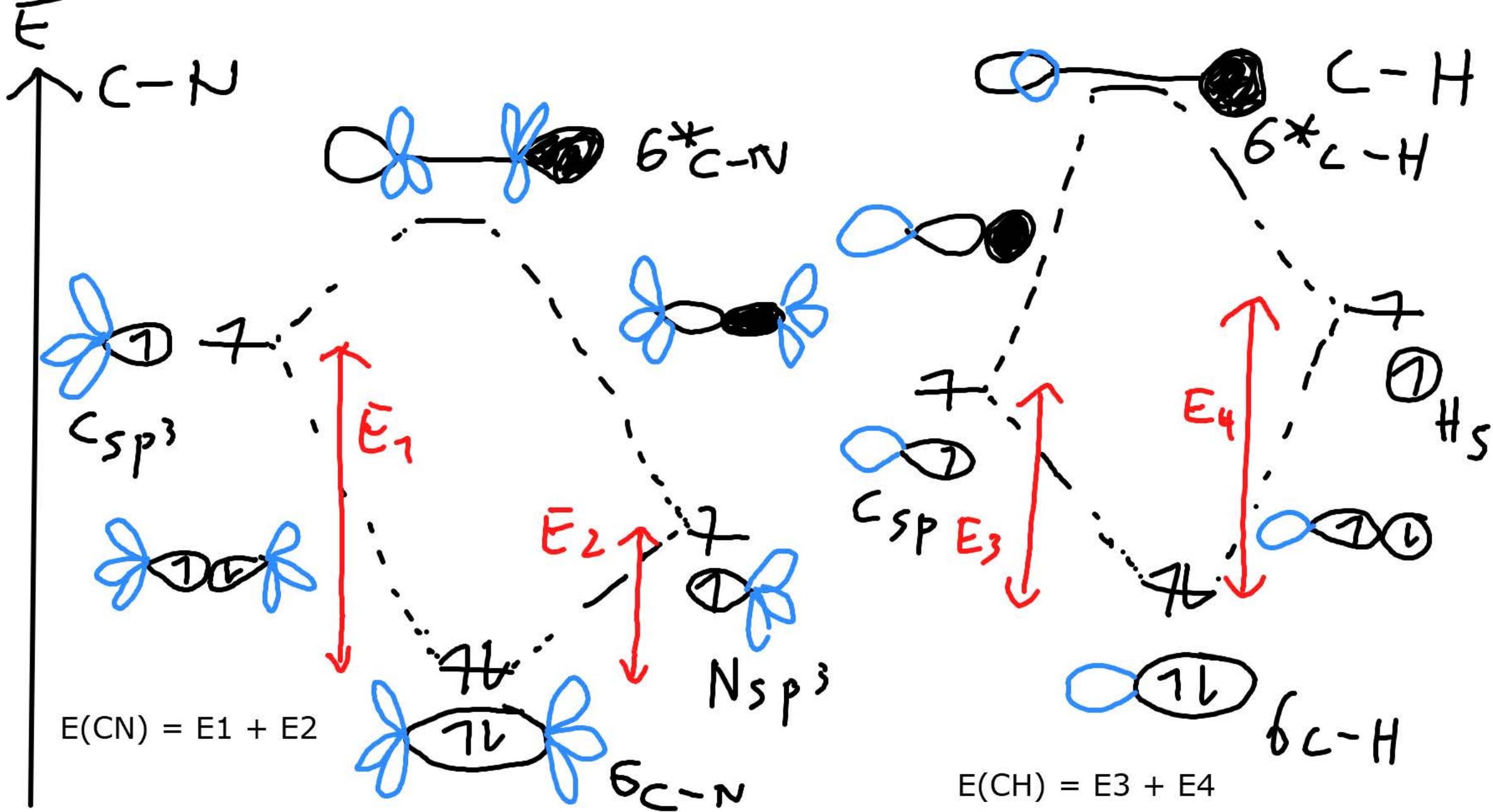
2 substituants: sp

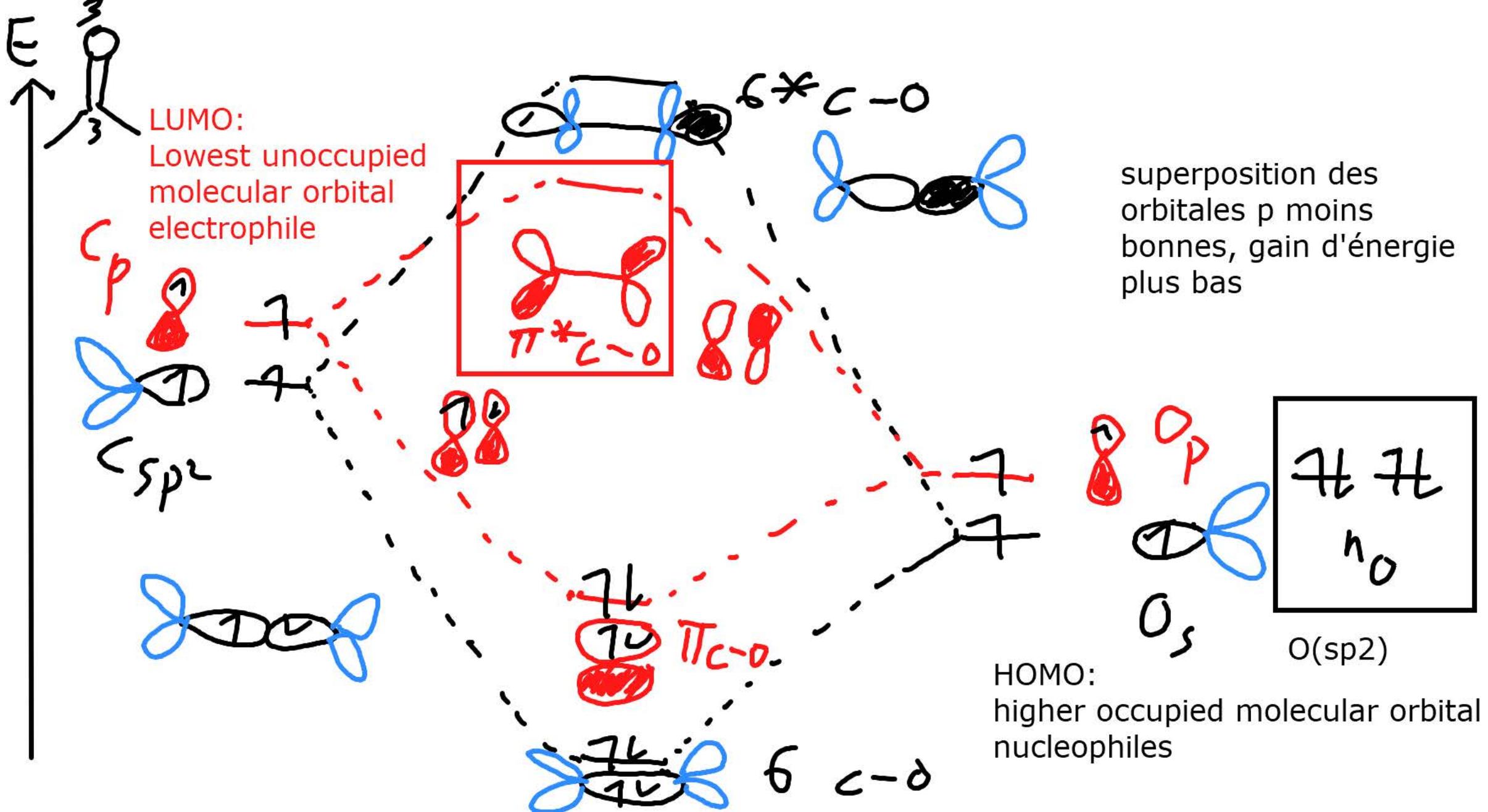
hydrogène: s

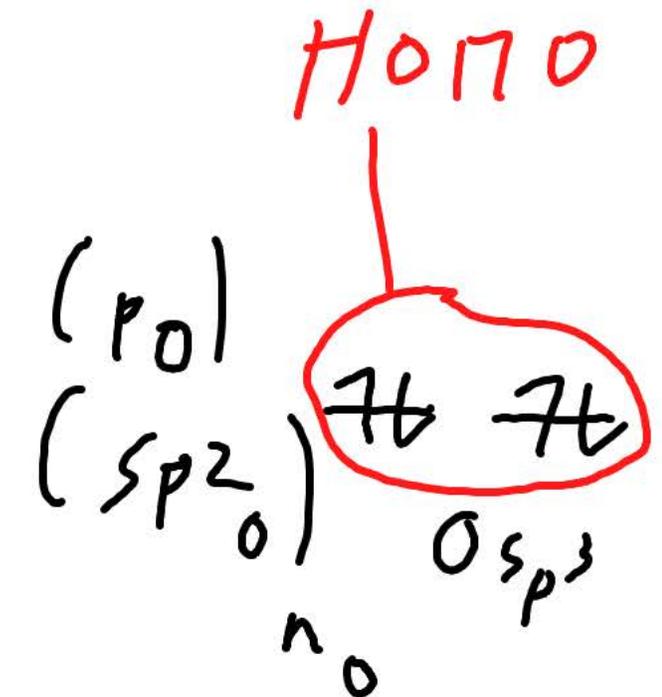
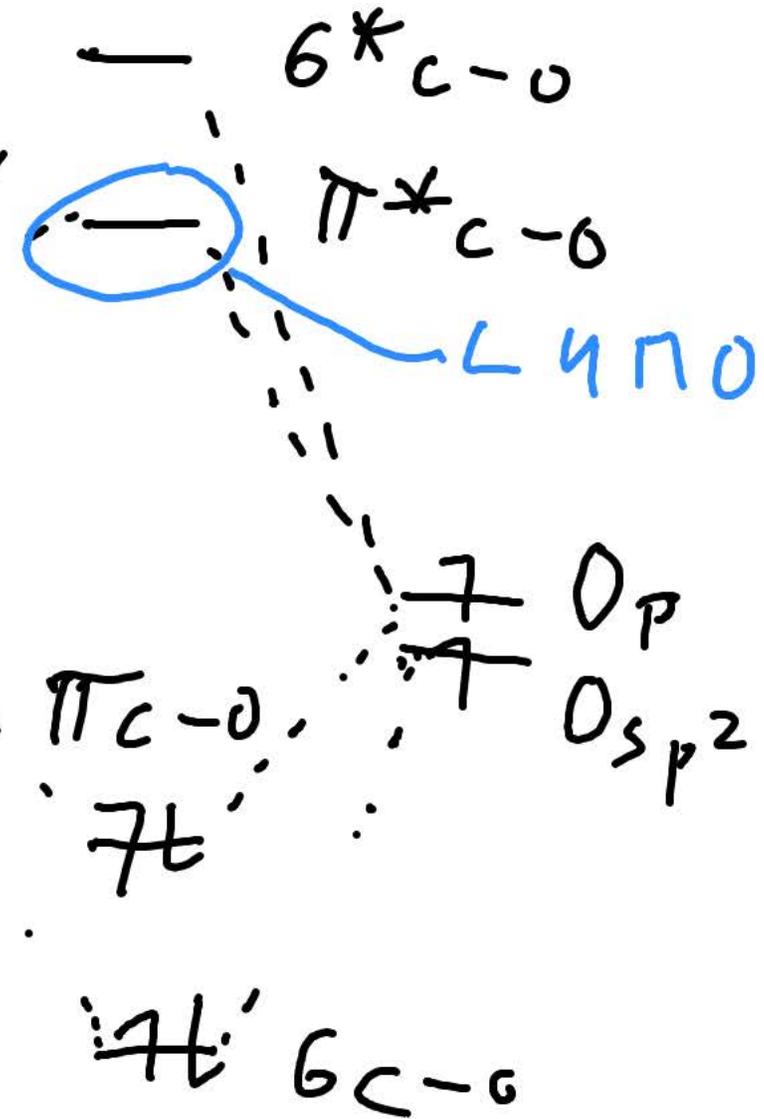
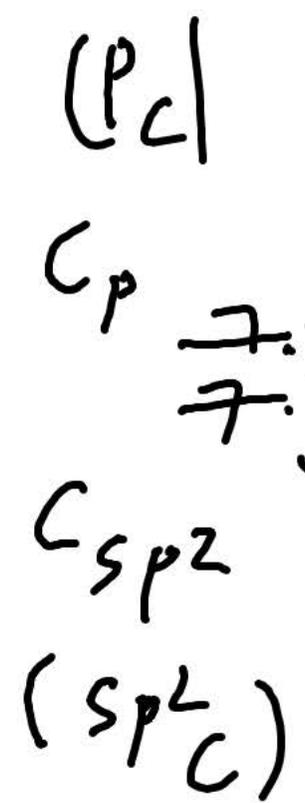
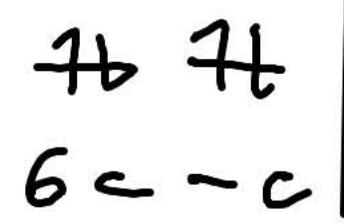
étape 2: énergie des orbitales?

basé sur EN et hybridisation:

H (s) > C(sp³) > C(sp) > N(sp³)





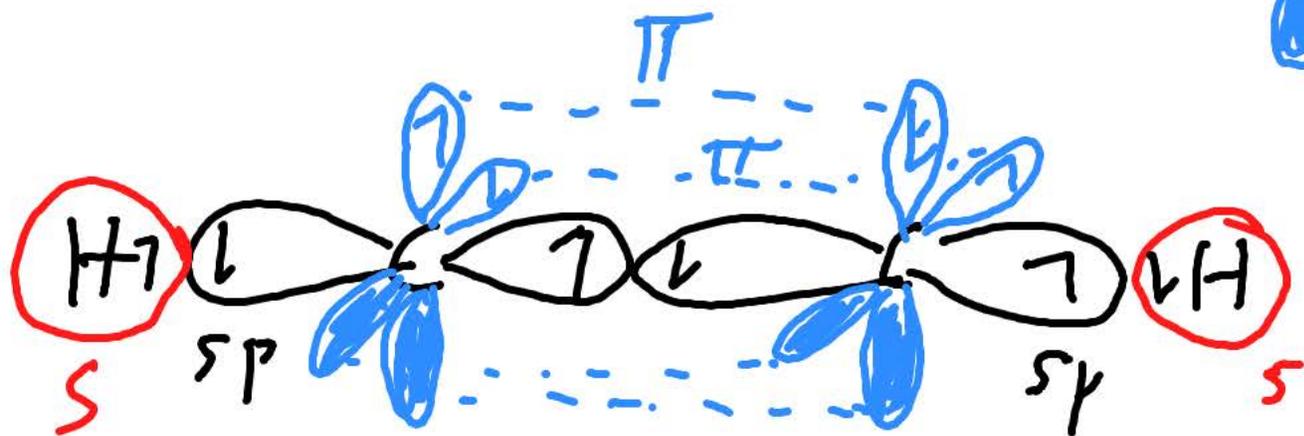
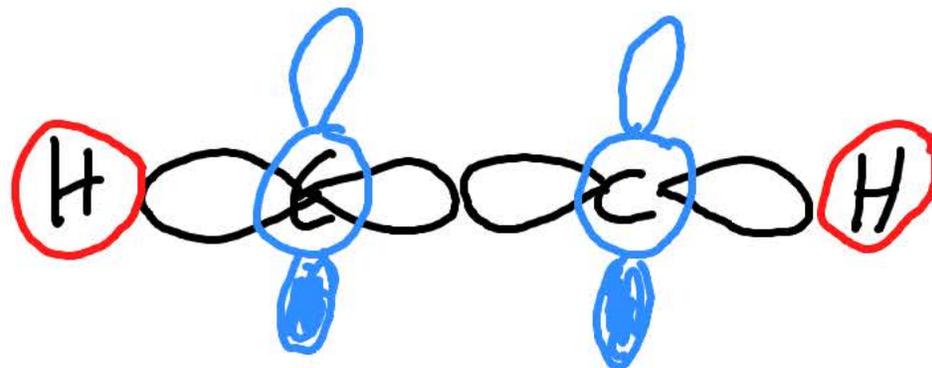


n = non liant

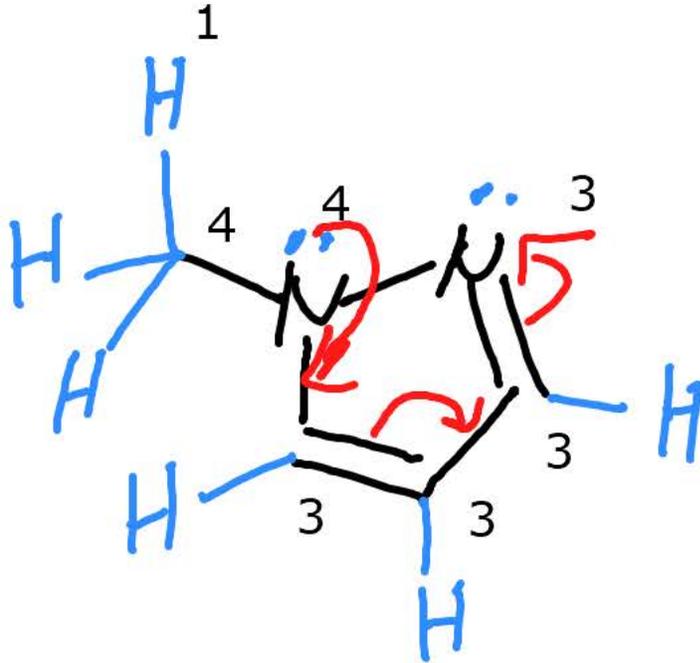
acétylène



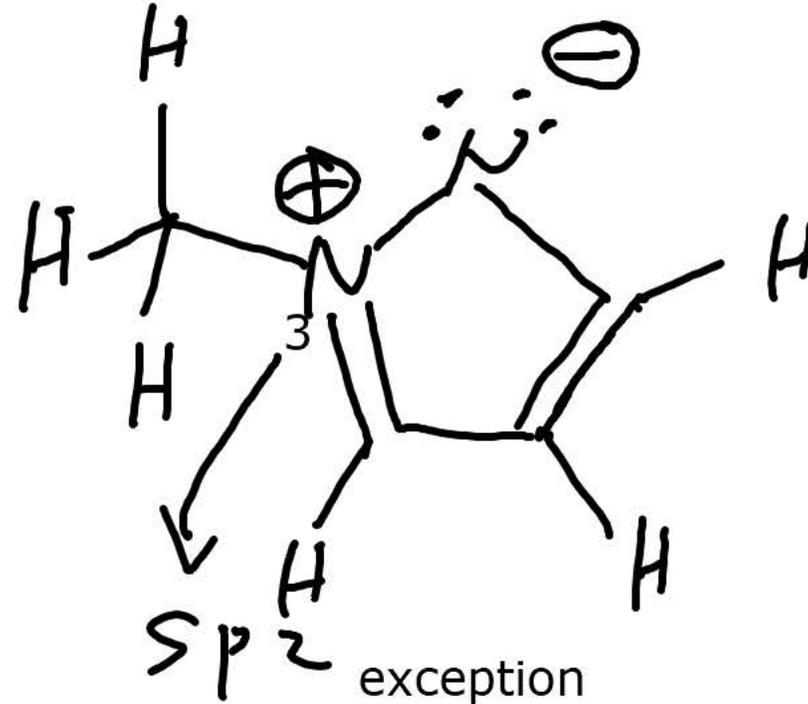
σ



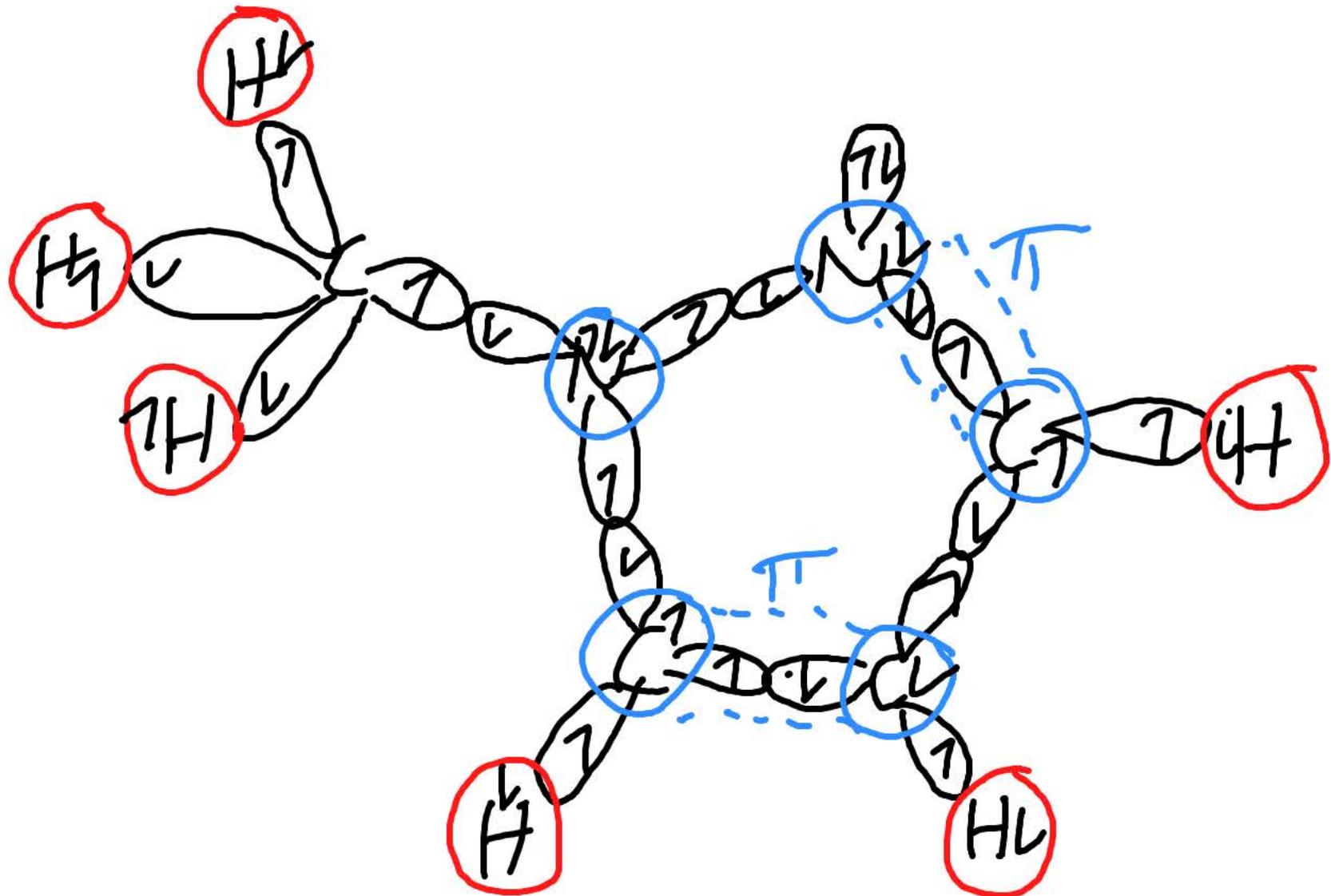
Dans la molécule suivante, quel est l'hybridation des atomes? Dessiner les interactions orbitales et justifier les exceptions à VSEPR.



selon VSEPR:
 4 substituants: sp^3
 3 substituants: sp^2
 hydrogen: s



Attention aux exceptions:
 changement sp^3 en sp^2 pour permettre des résonances!



sp^2 | sp^3

S

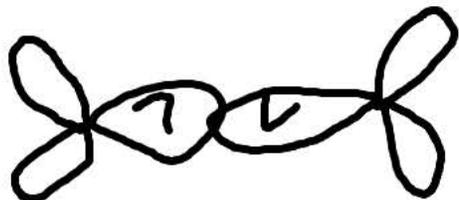
P

4 étapes d'analyse des orbitales

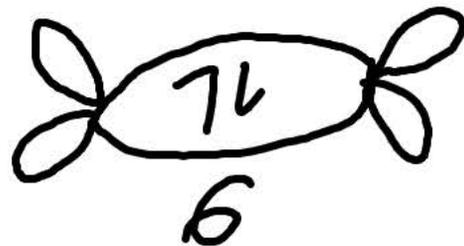
1) atome



2) interactions orbitales

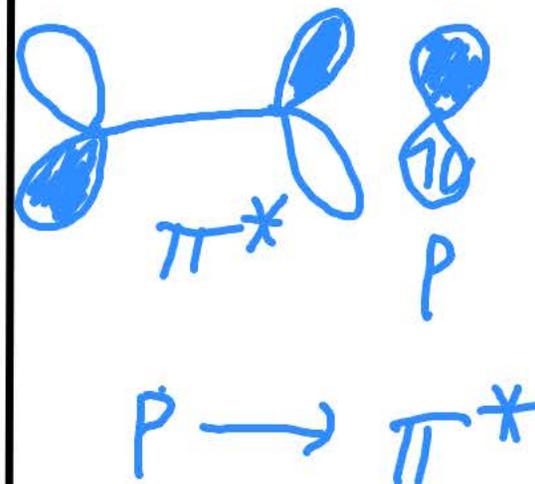


3) orbitales moléculaires



70-120 kcal/mol

4) interaction orbitales secondaires

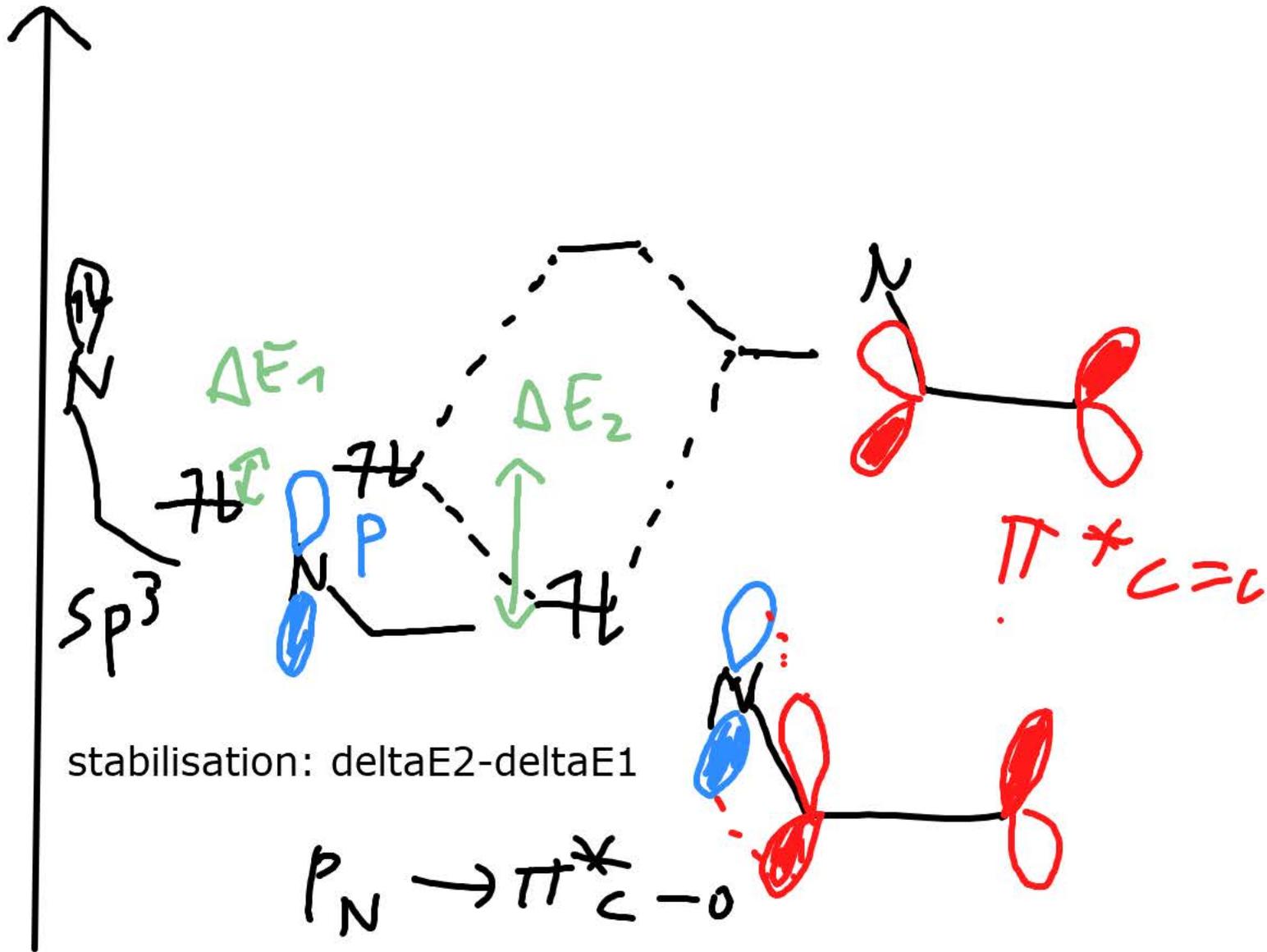


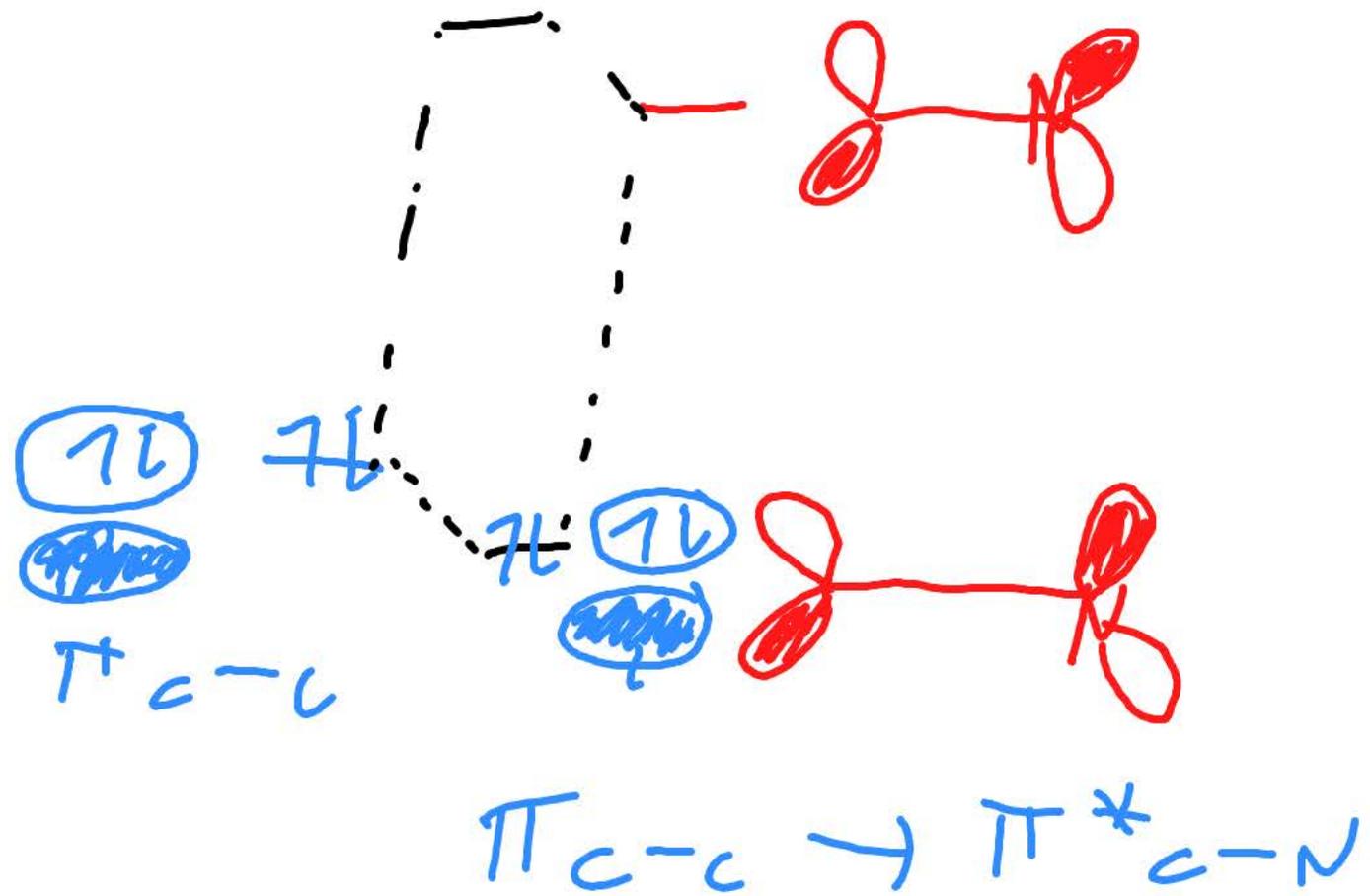
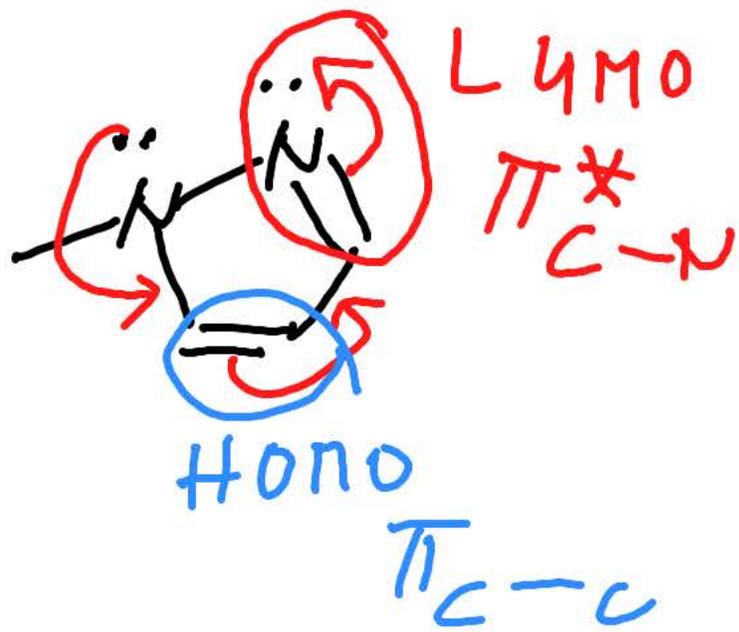
1-20 kcal/mol

HOMO

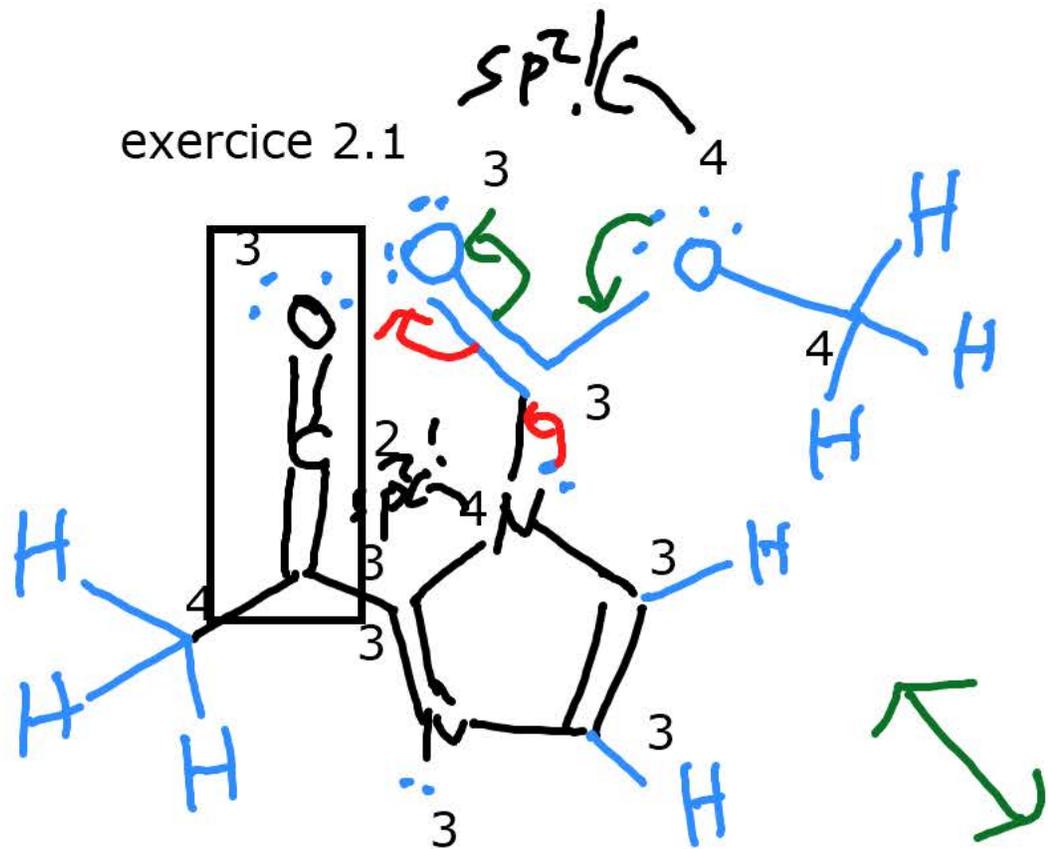


LUMO
 $\pi^*_{C=C}$





exercice 2.1



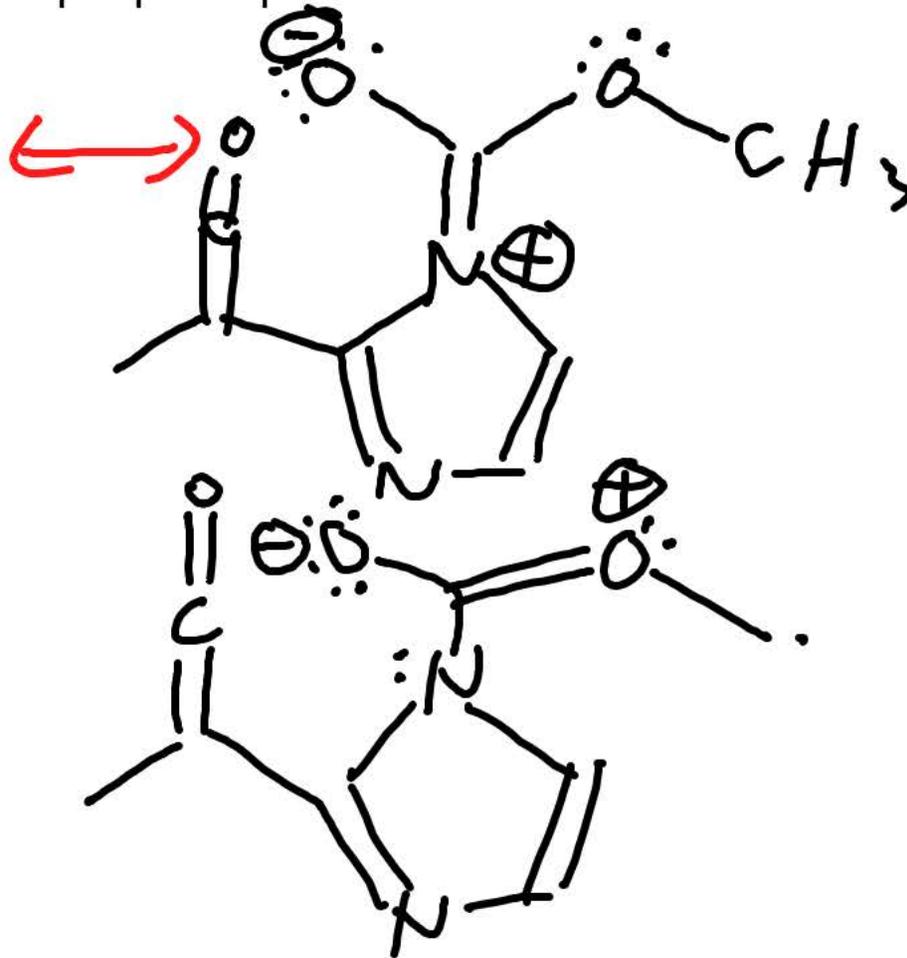
H = s

4 substituants = sp^3

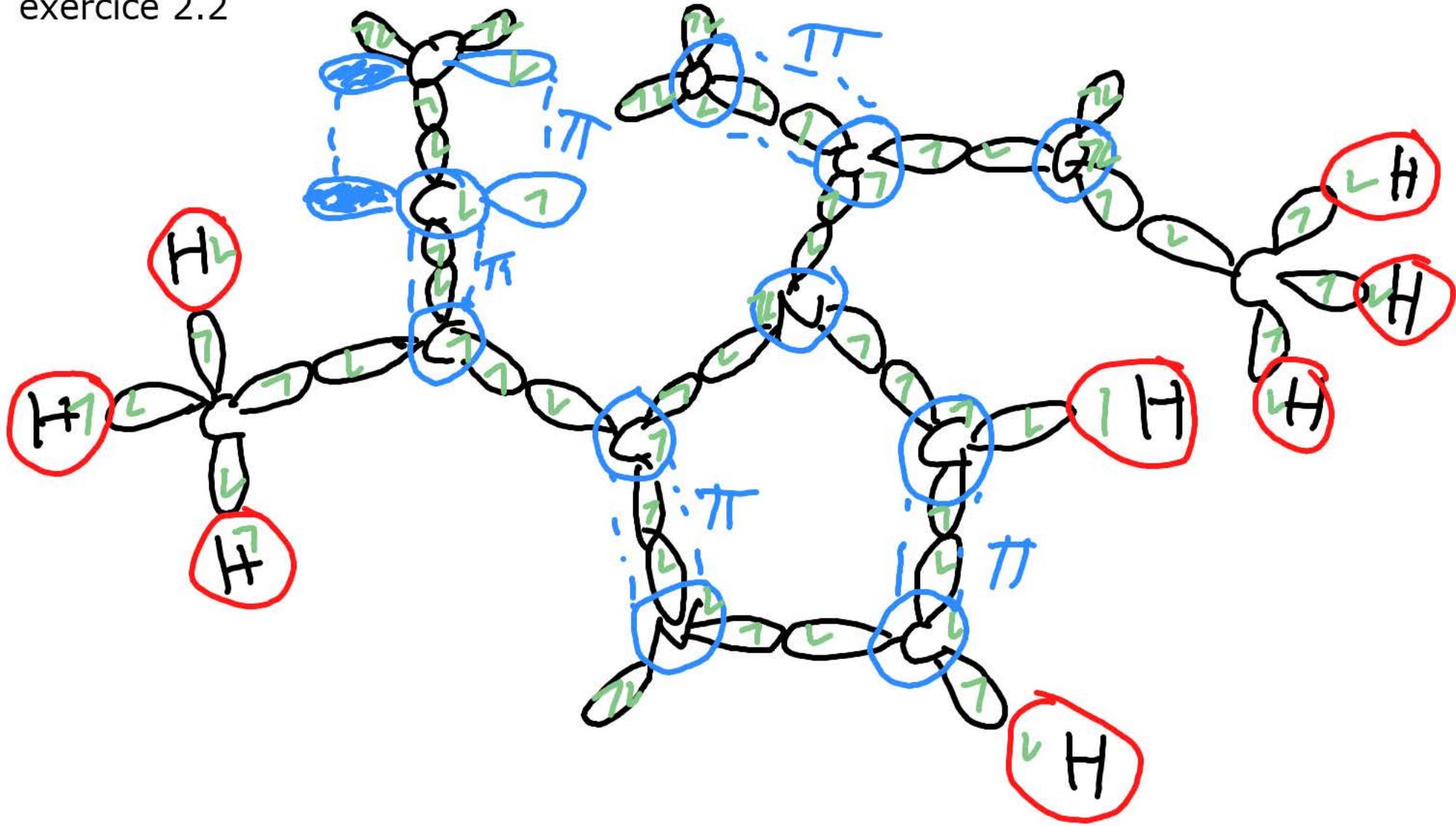
3 substituants = sp^2

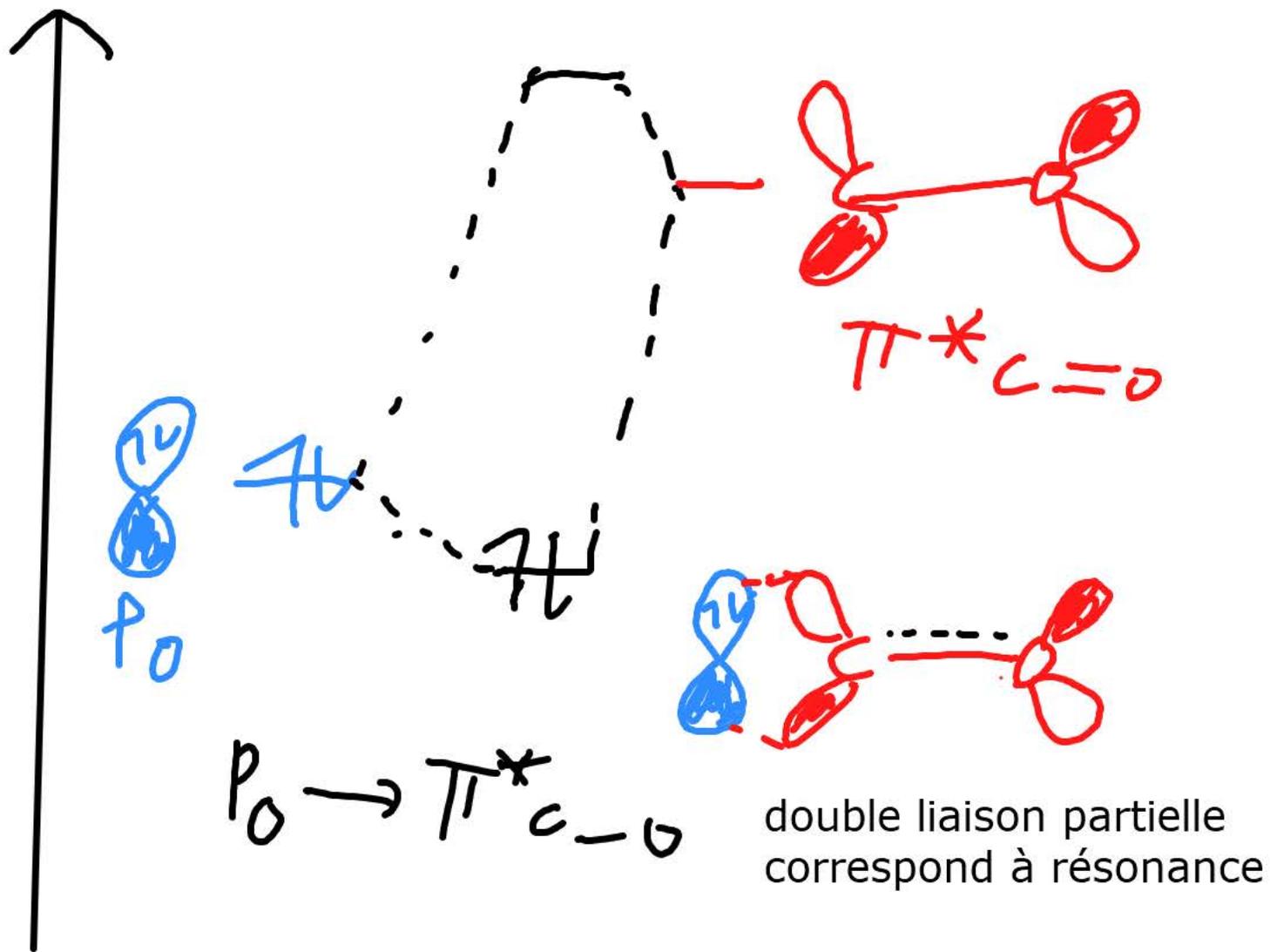
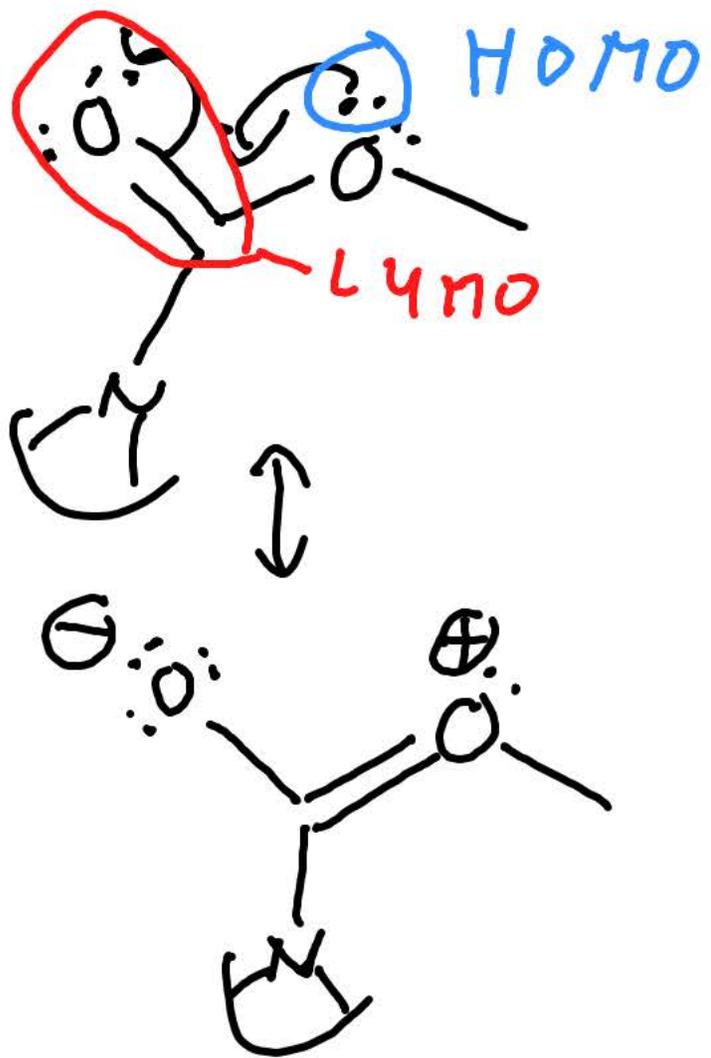
2 substituants = sp

exceptions: atom à 4 substituants pourraient être sp^2 pour permettre les résonances

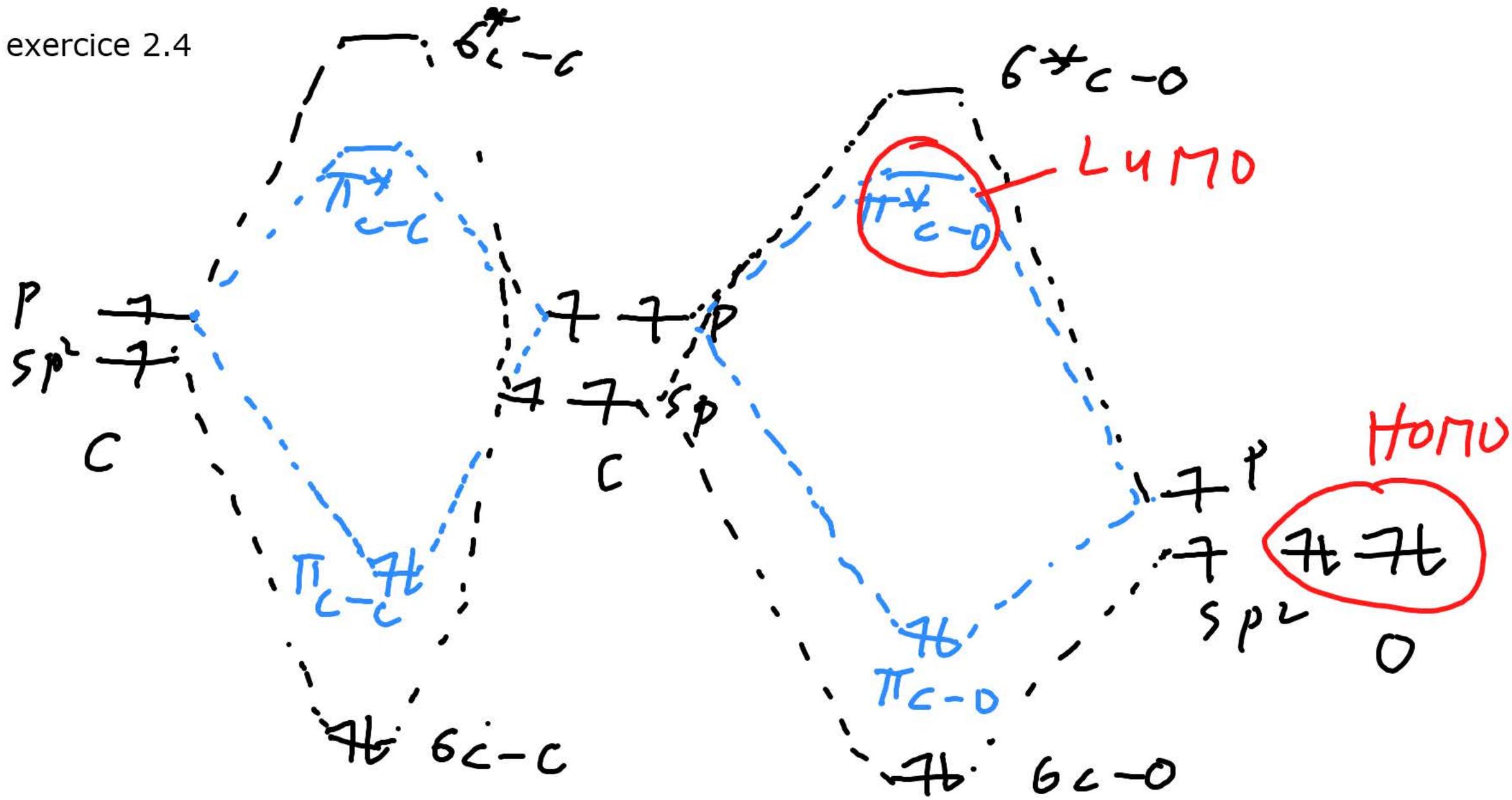


exercice 2.2

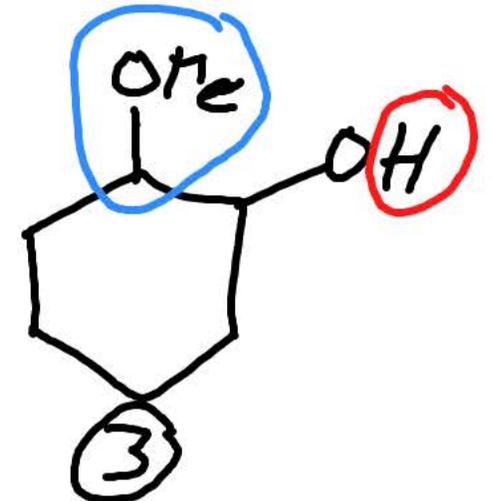
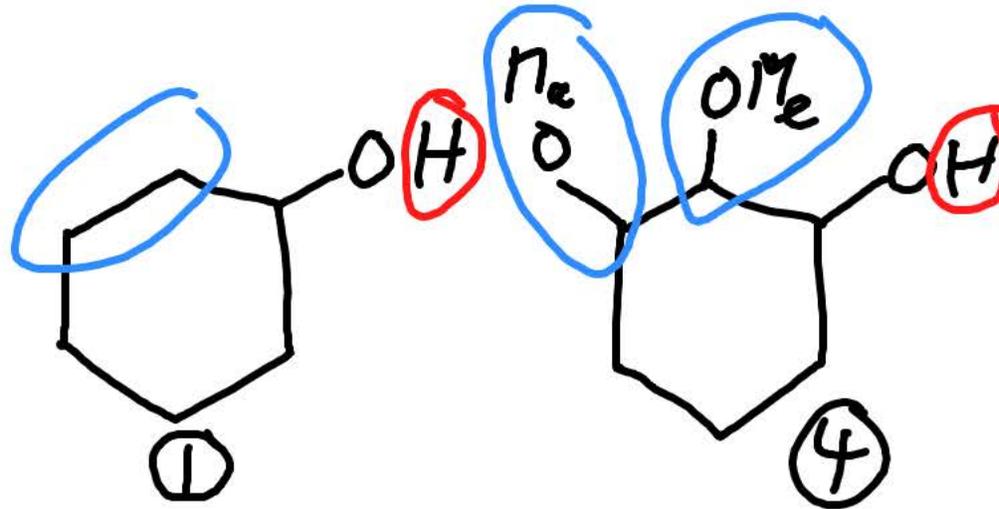
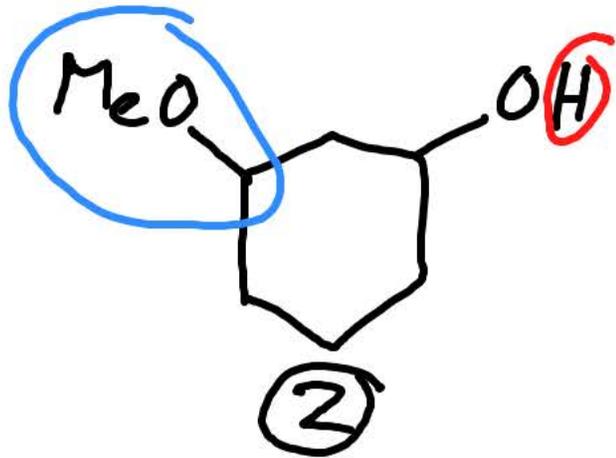




exercice 2.4



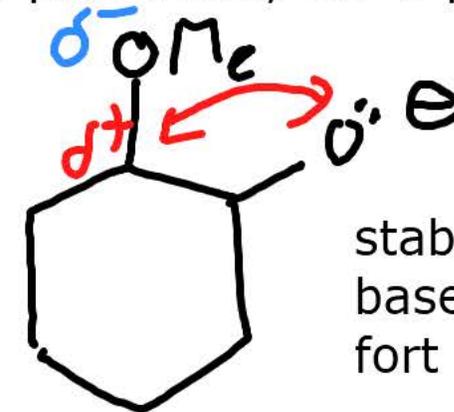
exercice 1a1



1) identifier le proton le plus acide: électronégativité: H sur O plus acide, car O plus EN que C

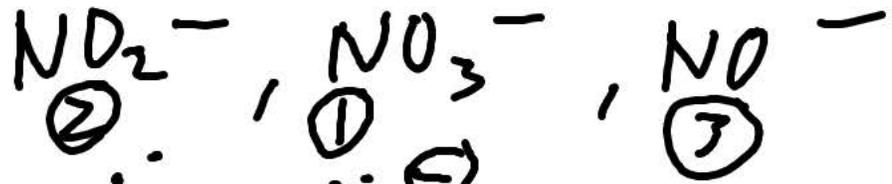
2) analyser les différences et se concentrer sur elles!

pas de résonance, même hybridation, sur le même atome: ils rest plus que les effets inductifs

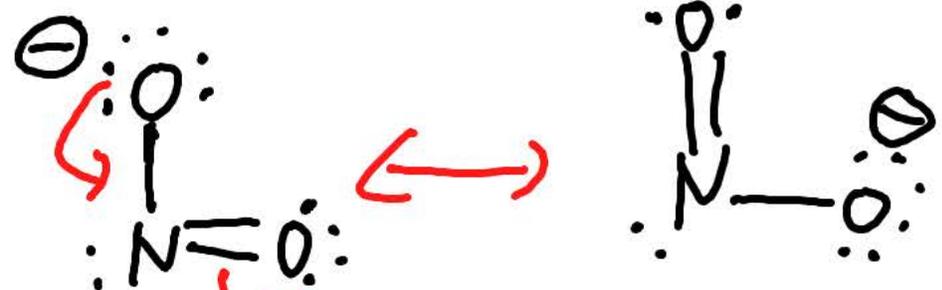


effet inductif: diminue avec la distance, et augmente avec le nombre d'effet

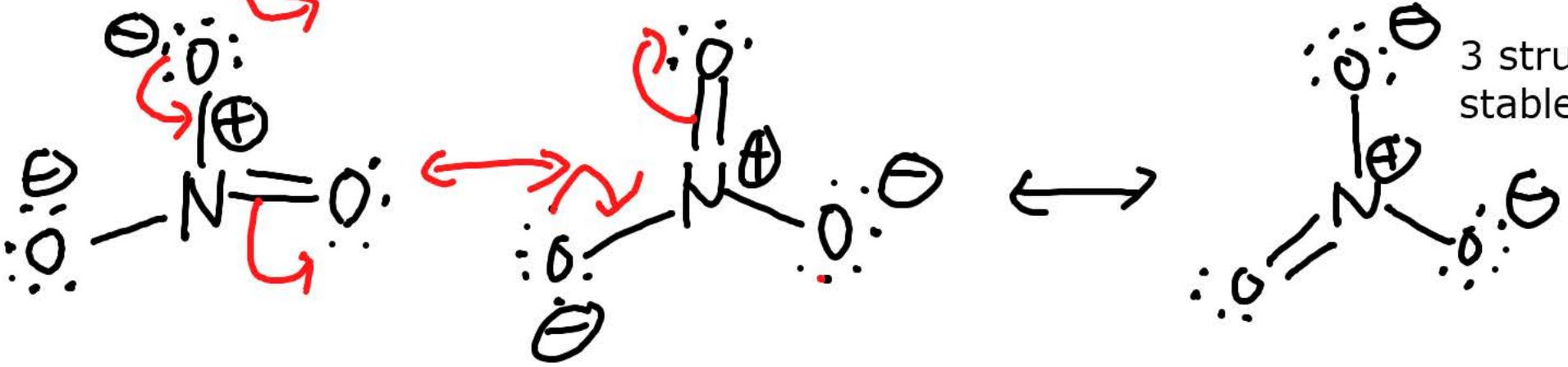
exercice 1b1



2 structures, celle de droite est moins bonne car octet non atteint sur N

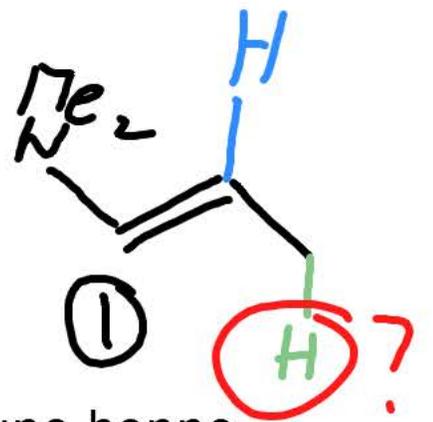
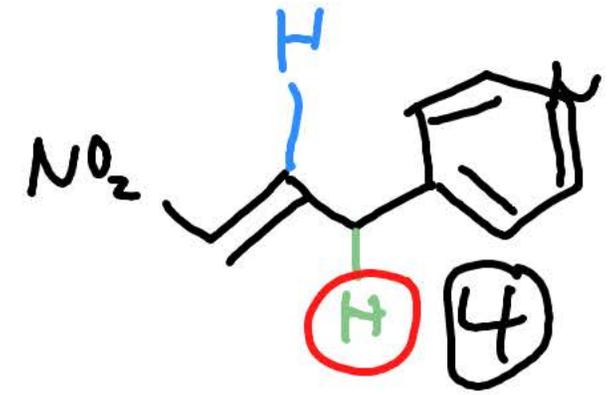
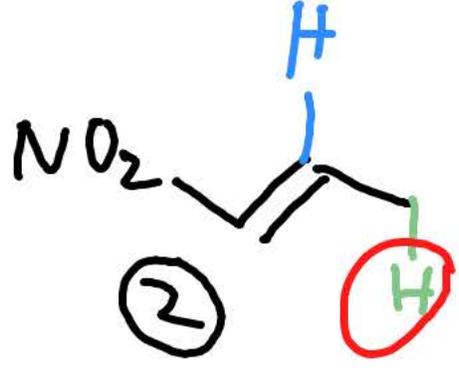
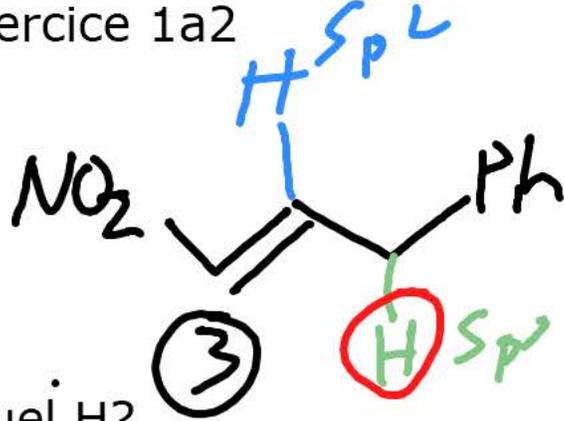


2 structures, identiques, très bonne stabilisation



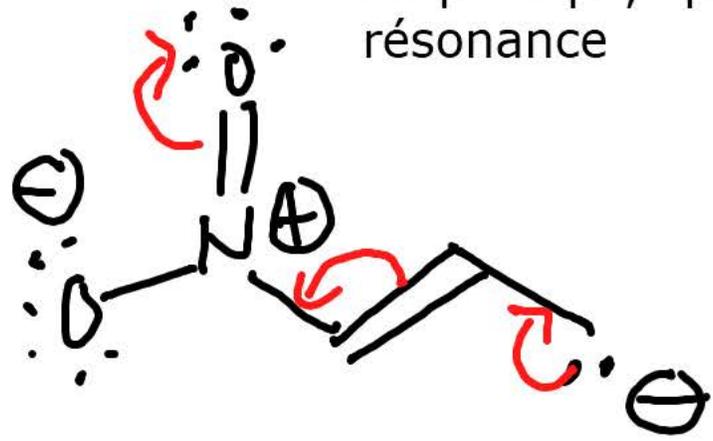
3 structures, le plus stable, moins basique

exercice 1a2

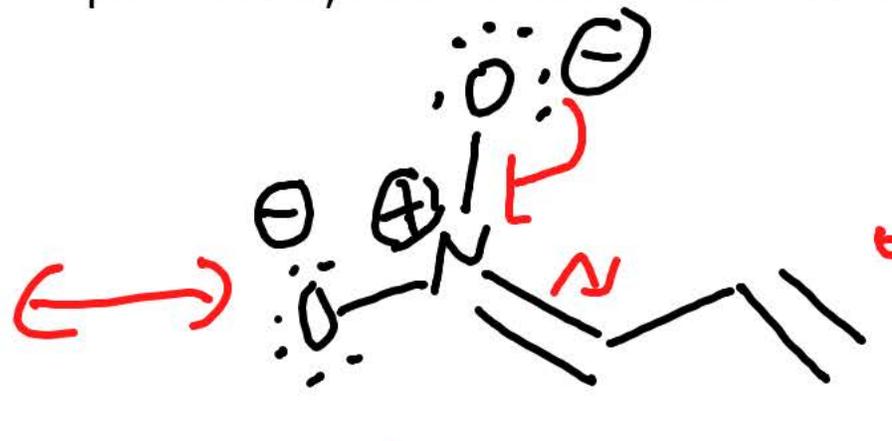


1) Quel H?

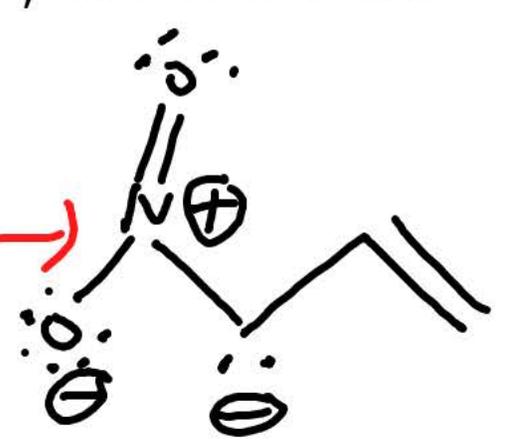
en principe, sp2 est plus acide, sauf si on a un autre effet, comme une bonne résonance



regarder les différences!

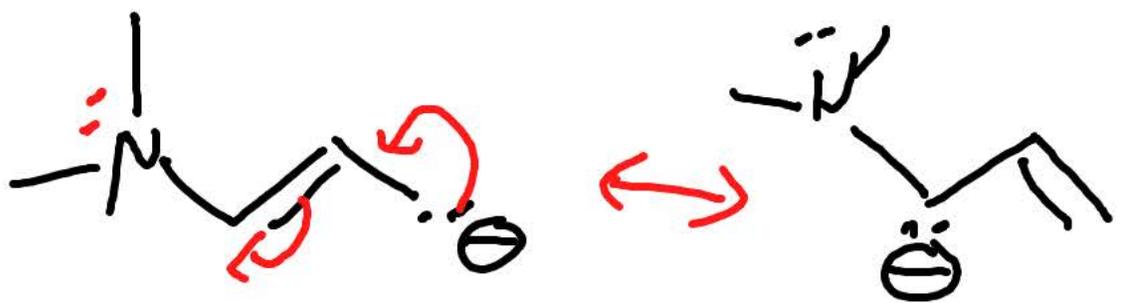


très bonne stabilisation

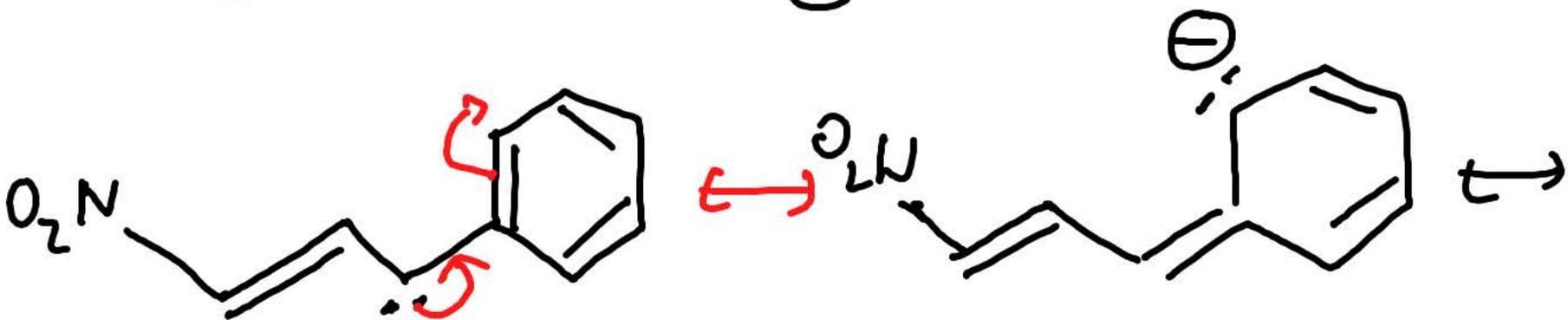


faible stabilisation

3 structures au total

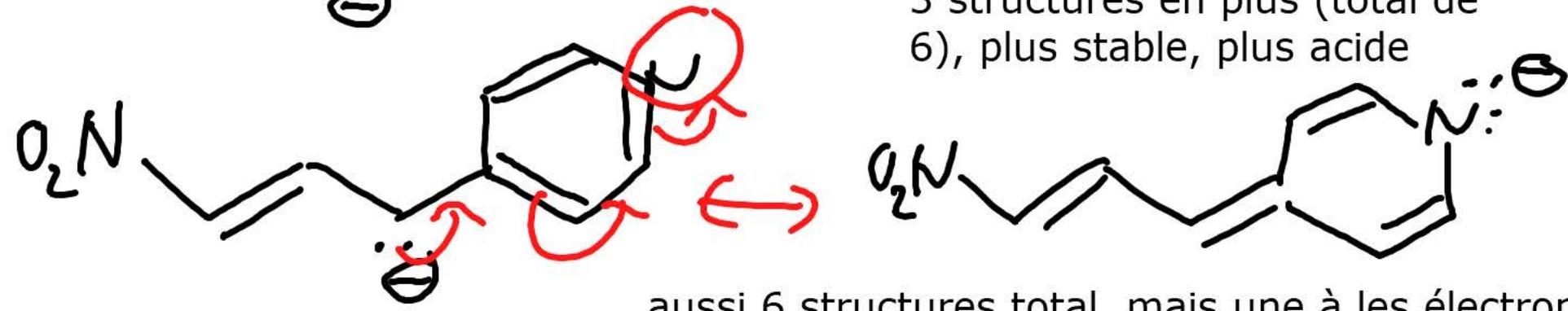


2 structures, faible stabilisation, moins acide



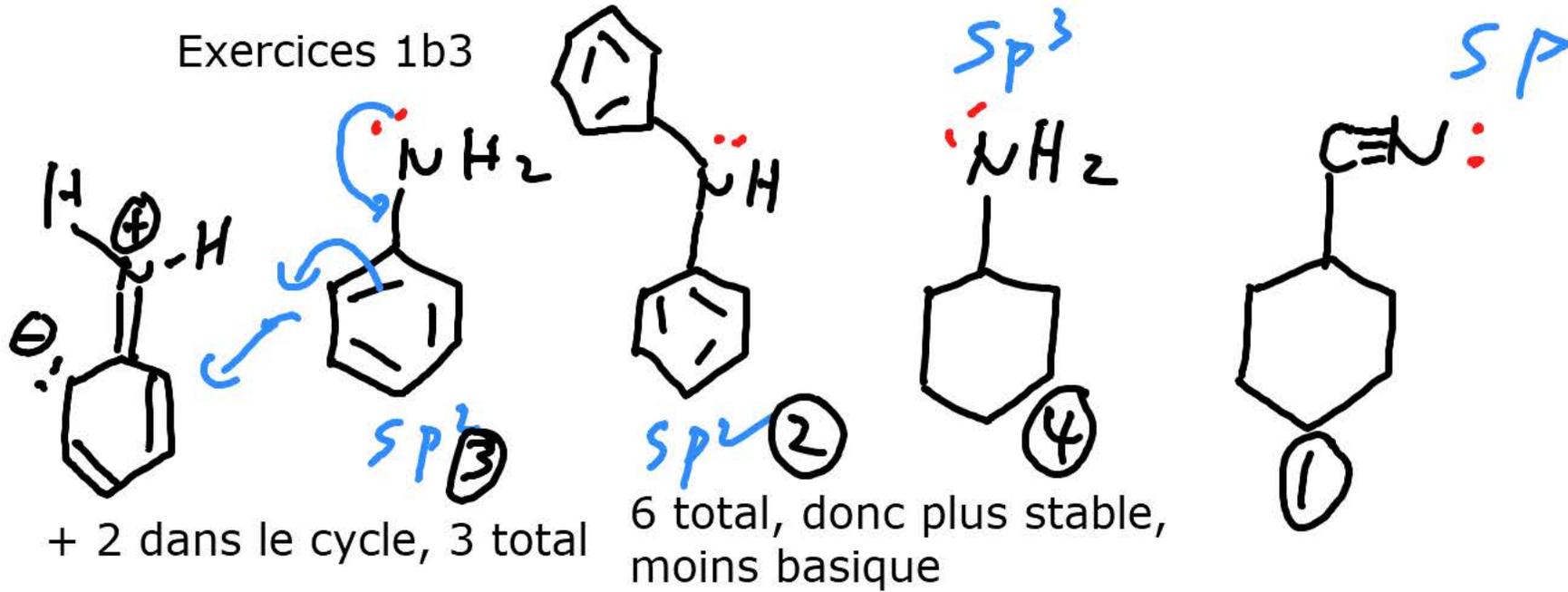
+2 résonances dans le cycle

3 structures en plus (total de 6), plus stable, plus acide



aussi 6 structures total, mais une à les électrons sur N plus électronégatif, plus stable, encore plus acide

Exercices 1b3



base = paire d'électrons: électronégativité: identique,
hybridation?

électrons plus stable sur sp que sp² que sp³, donc sp moins basique que sp², moins basique que sp³